

神奇的表面工程

HotMold.com 收集整理 欢迎转载

目 录

1 概论	
1.1 什么是表面工程	2
1.2 表面工程的功能	3
1.3 表面工程的发展	5
1.4 推广表面工程的意义	8
2 使零件表硬内韧的表面热处理技术	
2.1 齿轮的表面淬火	15
2.2 齿轮的化学热处理	20
3 立竿见影的喷丸强化技术	
3.1 喷丸强化设备	31
3.2 喷丸强化效果	32
4 变化无穷的摩擦化学转移膜技术	
4.1 了解摩擦学	39
4.2 认识摩擦化学	48
4.3 理解摩擦化学转移膜技术	55
4.4 应用摩擦化学转移膜技术	64

5 多姿多彩的气相沉积技术

- 5.1 “热气腾腾”的真空蒸发镀膜 67
- 5.2 一石激起千层浪——溅射镀膜 72
- 5.3 前途光明的离子镀膜技术 79
- 5.4 非同凡响的化学气相沉积(CVD) 85
- 5.5 气相沉积技术的应用与进展 90

6 所向披靡的三束及其改性技术

- 6.1 高效率的离子注入技术 94
- 6.2 走向产业化的激光束表面处理 101
- 6.3 异军突起的电子束表面处理 111
- 6.4 走向未来的三束改性处理 118

7 点石成金的电刷镀技术

- 7.1 概述 119
- 7.2 电刷镀技术的基本原理 121
- 7.3 五颜六色的镀液 125
- 7.4 电刷镀工艺 133
- 7.5 电刷镀技术的应用范围 138
- 7.6 电刷镀技术的新进展及展望 148

8 喷枪射彩虹,零件换新装的热喷涂技术

- 8.1 热喷涂技术原理 156
- 8.2 热喷涂的分类及其应用特性 161

8.3	热喷涂方法及应用	167
8.4	特种喷涂	179
9	简便易行的表面粘涂技术	
9.1	粘接与表面粘涂技术	185
9.2	表面粘涂技术的特点	187
9.3	粘涂层的物质基础——胶粘剂	189
9.4	粘涂层的粘附机理	191
9.5	粘涂工艺	194
9.6	粘涂技术在设备制造与维修领域 大显身手	197
10	1+1>2 的复合表面技术	
10.1	柏油路面式的复合	202
10.2	胶合板式的复合	204
10.3	阶梯式的复合	206
10.4	离心分层式复合	207
10.5	先喷后熔式复合	208
10.6	美容化妆式的复合	209
	参考文献	211

1

概论

随着人民生活水平的提高,皮肤保健已成为时尚,各种基本的和功能性的护肤用品像润肤霜、防晒霜、防皱霜、增白霜等大量上市。

其实机械零件、构件和电子元器件也有“皮肤”,也需要保护。机械零件、构件和电子元器件的“皮肤”,我们统称为表面。高耸云空的电视塔表面、浸入海水的钻探机械表面、埋入地下的各种管道表面都必须进行防腐性保护;破土开山的挖掘机铲斗表面必须进行预防磨损强化处理;录音机磁带表面,因为有了钴-磷或钴-镍磁性镀层,才能复奏出美妙的音乐;氟树脂涂于锅

提高机械产品的性能需要从延缓和控制零件表面失效着手,这就推动着表面学科的研究与发展。

体内表面而成为不粘锅。这些都是表面工程为人类做出的贡献。

1.1 什么是表面工程

一位美国学者说过一句俏皮话,即“上帝创造了物质,魔鬼给了一个表面”。其意思是说,物质内部的成分、结构和性能都比较均匀,其规律性相对容易掌握,改造它们也易得其法。而物质的表面成分、结构和性能有很大的不均匀性,并常伴有许多缺陷,使表面容易出现各种损伤,表面的规律难以掌握,可用“活见鬼”三个字来形容。从这个意义上来说,表面工程是与魔鬼斗法的科学。

机械产品其本身不可能“青春常驻”。一辆汽车制造出来,即使你不使用它,车中的橡胶零件、塑料制品也会逐渐老化失效,金属零件、构件也会慢慢发生锈蚀。如果你使用它,则在发挥其运输功能的同时,车中相互接触又相对运动的零件表面都会发生摩擦磨损,曲轴、齿轮等零件长时间使用会发生疲劳断裂。机械产品的这些性能下降、失效,往往是在零件表面发生的,腐蚀从零件表面开始,摩擦磨损在零件表面发生,疲劳断裂由表面向里延伸。所以,提高机械产品的性能就需要从延缓和控制零件表面失效着手,这就推动着表面学科的研究与发展。从传统意义上讲,表面学科包括表面基础科学、表面技术和表面工程三个部分。表面基础科学是研究物质表面基本规律的科学,其研究成果形成了表面物理、表面化学、固体力学、摩擦学、腐蚀学等各分支,它是表

表面工程是表面技术的综合和向产品化的延伸。

面技术和表面工程的理论基础。表面技术是改变和控制零件表面性能的知识、技能、工艺、手段及方法,是电镀技术、热喷涂技术、表面热处理技术、堆焊技术、化学转化膜技术、粘涂技术、物理及化学气相沉积等技术群的总称。随着表面技术的迅速发展,现在需要进入综合研究阶段,需要进入尽快把表面技术转化为生产力的综合运用阶段。表面工程是以表面基础科学为指导,以表面技术作为要素引入产品的生产体系中,实现表面技术要素之间的复合,以及表面技术要素与其他生产要素的优化组合,以获取先进的产品性能,高的生产率、利润率以及高的市场占有率。所以表面工程是表面技术的综合和向产品化的延伸。

从现代意义上说,表面科学与其他科学一样,向着技术与科学紧密结合、相互依赖、相互促进,趋向一体化的方向发展。这一趋势在高新技术产品的形成过程中尤为明显。例如,在超大规模集成芯片表面上制备金刚石膜,以提高电子迁移速度及元器件的耐温性能、导热性能和能量利用率,这已成为目前世界上的热门课题,它使表面基础科学与应用科学紧密地联系为一个整体。再如,将具有对外界力、声、光、电刺激能做出敏感反应的新型高分子功能材料应用于各种精密传感器表面,也是材料科学与表面应用科学的一种融汇。

1.2 表面工程的功能

由以上介绍,可将表面工程概括为:经表面预处理后,通过表面涂覆、表面改性或多种表面技术复合处理,改变固

这本读物取名为《神奇的表面工程》是因为人们可以用比较简单的方法在零件表面制备出多种性能的涂覆层,使产品的总体功能大大提高,大量节约能源和原材料。

体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态,以获得所需表面性能的系统工程。

我给这本读物取名为《神奇的表面工程》是因为人们可以用比较简单的方法在零件表面制备出多种性能的涂覆层,可以通过对零件局部表面的处理而使整个机电产品的总体功能大大提高,可以运用表面工程的原理实施对产品的技术创新,从而大量节约能源和原材料。

表面工程的神奇功能可归纳为:

- 提高零件表面的耐磨性、耐腐蚀性、抗疲劳性、抗氧化性、防辐射性等;
- 既有办法改善零件表面的传热性,又有办法改善零件表面的隔热性;
- 既有办法改善零件表面的导电性,又有办法改善零件表面的绝缘性;
- 既有办法改善零件表面的导磁性,又有办法改善零件表面的磁屏蔽性;
- 既有办法改善零件的反光性或增光性,又有办法改善零件表面的吸波性;
- 既有办法改善零件表面的粘着性,又有办法改善零件表面的不粘性;
- 既有办法改善零件表面的吸油性,又有办法改善零件表面的干磨性;
- 既有办法提高零件表面的摩擦因数,又有办法降低零件表面的摩擦因数。

表面工程的功能还可以列举很多,如用于减轻机械振

在机电产品中应用得最多、最广泛、效果也最显著的是应用表面工程提高零件、构件的耐磨性与耐腐蚀性。

动,降低噪声,用于密封,用于改善钎焊性,用于化学催化反应,用于金属染色等等。

下面对上述功能列举一些实例。

在机电产品中应用得最多、最广泛、效果也最显著的是应用表面工程提高零件、构件的耐磨性与耐腐蚀性。

汽车车体采用合金化镀锌钢板防腐蚀,可使寿命达10年以上。卫星上使用的轴承表面经离子注入处理,可延寿100倍。宇宙飞船火箭喷嘴是用气相沉积技术沉积出的铍-铯复合材料制成的,既耐高温不熔化,又抗高温腐蚀。作者曾用电弧喷涂技术修复了舰船钢板,使船体耐海水腐蚀性提高4~5倍;用等离子喷涂技术修复重载履带车辆上的32个易磨损件,使零件使用寿命由1个小修期延长3倍,达到1个大修期。

表面工程可使卫星接收天线表面具有很高的电磁波反射率,卫星信号更加清晰。表面工程还可使隐形飞机表面具有很高的电磁波吸收率,使敌方雷达难以发现。

1.3 表面工程的发展

作为表面工程的技术基础,表面技术的发展历史已很悠久。远古时期我们的祖先就懂得用各类植物油漆进行表面防腐蚀处理。公元前3世纪,我国已采用金汞齐鍍金术在金属表面上镀金以增加其美观性,同时收到防腐蚀的效果。近年来出土的秦始皇时代的青铜剑和大量箭杆,有的至今还毫无锈蚀。对其表面的组织及成分鉴定分析表明,早在两千多

表面工程概念的提出始于 20 世纪 80 年代。

年前我国似乎已掌握了与现代铬酸盐(或重铬酸盐)钝化处理相似的表面技术,可称为中国文明史上的又一项奇迹。新中国成立后表面技术有了很大的发展,适应了工农业建设的需要。改革开放 20 年来,表面技术有了飞速进步。与工业发达国家相比,技术门类齐全,部分表面技术的设备、材料和工艺已达到了国际先进水平,而且在摩擦学、界面力学和表面力学、材料失效与防护、金属热处理学、焊接学、腐蚀与防护学、光电子学等学科,对各种表面技术的发展及其基础理论的研究都作出了巨大贡献,并成功地应用于工程之中。

表面工程概念的提出始于 20 世纪 80 年代。表面工程学科发展的重要标志是 1983 年英国伯明翰大学沃福森表面工程研究所的建立和 1985 年《表面工程》国际刊物的发行。1985 年召开了第一届表面工程国际会议。1986 年 10 月在布达佩斯召开的国际热处理联合会,决定接受表面工程学科并改名为国际热处理及表面工程联合会。

中国机械工程学会表面工程研究所于 1987 年在北京成立,1988 年 11 月在北京召开全国首届表面工程现状与未来研讨会。同年创办了中国的《表面工程》期刊,现改版为国内外公开发行的《中国表面工程》。1993 年成立了中国机械工程学会表面工程分会,以后在国内召开了多次国际和全国性的表面工程学术会议。自“六五”计划以来,通过在设备维修领域和制造领域推广应用表面技术已取得了几百亿元的经济效益。在国家的节能节材“九五”规划中建议将发展表面工程作为重大措施之一,并列为节能节材示范项目。

相关科学技术的发展为表面工程注入了活力,提供了支撑。如纳米材料的发展,激光束、离子束、电子束三种高能量密度热源的实用化等。

当前表面工程发展非常迅速,也非常活跃。其背景是:第一,现代工业的发展对机电产品提出了更高的要求,即在高温、高压、高速、重载,以及腐蚀介质、恶劣工况下能可靠而持续地工作,表面工程为实现这些要求可大显身手。第二是相关的科学技术的发展为表面工程注入了活力,提供了支撑。如高分子材料和纳米材料的发展,激光束、离子束、电子束三种高能量密度热源的实用化等,都大大拓宽了表面工程的应用领域,丰富了表面工程的功能,提高了表面处理的质量。第三是表面工程适合我国国情,能大量节约能源、资源,体现了科技尽快转化为生产力的要求,符合可持续发展战略,因而得到了党和政府的关心、扶植和广大科技工作者的积极参与。在这良好的大背景下,一些传统的表面技术不断得到完善并以崭新的面貌出现;一批先进表面新技术得以实用化并进入工业领域;特别是综合运用两种或多种表面技术的复合表面技术(也称为第二代表面技术)的出现,通过最佳协同效应使工件材料的表面体系在技术指标、可靠性、寿命、质量和经济性等方面获得最佳的效果,克服了单一表面技术存在的局限性,解决了一系列工业关键技术和高新技术发展中特殊的技术问题。目前,复合表面技术的研究和应用已取得了重大进展,如热喷涂与激光重熔复合、化学热处理与电镀的复合、表面强化与固体润滑膜的复合、多层薄膜技术的复合、金属材料基体与非金属材料涂层的复合等等,复合表面技术使基体材料的表面薄层具有了更加卓越的性能。

表面工程的实施,可促进机械产品结构的创新。

1.4 推广表面工程的意义

表面工程的推广应用非常适合我国国情,发展表面工程对促进国民经济的发展和推进国防现代化,对于贯彻可持续发展战略具有十分重要的意义。

(1) 表面工程与制造业技术创新

表面工程属于先进制造技术,同时它又对制造业的技术创新提供了必要的工艺支持。

表面工程是针对零件表面失效的形成、特征和机理,综合运用各种表面技术进行防护的工程。其最大的优势是能够以多种方法制备出性能优异的表面功能薄层,使零件表面具有比基体材料更高的耐磨性、抗腐蚀性和耐高温等性能,它具有优质、高效、低耗等先进制造技术的基本特征。对它的研究和推广应用,将有力地推动我国先进制造技术的发展。

表面工程的快速发展及广泛应用被认为是制造领域技术创新点之一,对提高机械设备及仪器仪表的性能、质量,增强产品的竞争力,促进国外引进设备零部件、仪器设备的国产化,以及在节能节材诸多方面发挥了巨大的作用,并且取得了显著的经济效益和社会效益。

表面工程的实施,可促进机械产品结构的创新。例如作者曾成功地给汕头海湾公路大桥和西陵长江公路大桥主悬索鞍座用电刷镀技术与减摩剂复合制备出新型超级减摩滑动摩擦结构,改变了通常用千根滚针支撑的滚动摩擦结构,

机械维修伴随着机械制造,有制造就必有维修。

大大降低了成本,缩短了工期。表面工程的实施可促进产品材料的创新,例如大庆石化总厂 8 个直径 6m、高 20m 的 ABS 料仓的防腐问题,作者采用了碳钢材料加内表面电弧喷涂防腐层的方法代替了昂贵的不锈钢仓体。表面工程的实施还可以促进机械产品性能的创新,例如在切削刀具上应用离子镀新技术,可使刀具寿命延长 2~10 倍,切削速度、进给量和零件的光洁度亦大幅度提高,为加工自动化提供了有力的支持。

(2) 表面工程与机械维修创新

机械维修伴随着机械制造,有制造就必有维修。近 20 年来,一方面由于人们环保意识的增强,“用后丢弃”的观念开始向“再制造”的观念转变;另一方面,科学技术的发展,使原先的原样修复变成为超过原始性能的改进性修复,由原先的被动修理变为制造与维修一起纳入设备和零部件的设计、制造与运行的全过程,以优质、高效、节能、节材、低污染为目标的系统工程。1984 年美国“技术评论”提倡旧品翻新或再生,并称为“重新制造”。在重新制造中大量采用各种先进维修技术,把因损坏、磨损或腐蚀等而失效的可能维修的机械零件翻新如初。据美国 1996 年统计,美国重新制造的公司构成一个价值 530 亿美元的产业,雇佣 48 万人。美国商务部分析认为,表面技术、新材料技术、计算机技术、生物技术、自动化及传感技术、电子技术、医学技术等七项技术将成为主导 21 世纪发展的关键技术。日本也提出了“再生工厂技术”的概念。1990 年 10 月在德国召开的欧洲国家维修团体联盟第 10 次全体会议的主题是:“维修——对未来的投

表面工程为高新技术产业的发展提供了工艺及材料支持。

资”，反映了发达国家对维修的新认识。我国改革开放以来，设备管理和维修工作也取得了明显的进步。国家机关设立了设备管理维修业务主管部门，成立了中国设备管理协会，国务院颁布了设备管理条例，设备维修中的三大通用技术即计算机技术、状态监测与故障诊断技术、表面工程技术得到了大力推广。现在需要对“再制造”技术从可持续发展战略的高度进行再认识。

表面工程在维修中的运用，不仅保障了设备的正常运行，较好地解决了进口设备配件问题，而且还为新一代产品的设计制造积累了丰富的经验。表面工程技术在维修中的应用已成为新产品应用表面工程技术的先导。

(3) 表面工程与高新技术产业的发展

表面工程为高新技术产业的发展提供了工艺及材料支持。

在电子信息技术中表面工程可提供关键的薄膜材料及功能器件。如在超大规模集成电路中理想的功能材料是采用化学气相沉积的金刚石薄膜，它具有极为优异的导热性、高介电性和半导体性能。采用气相沉积、电镀、刷镀、激光等表面技术可以获得非晶态薄膜或涂层。非晶硅具有优良的光吸收能力，而且可以大面积涂敷，成本也比较低，是理想的光电转换材料。

(4) 表面工程与节约能源、资源

据统计，世界钢产量的 1/10 由于腐蚀而损失，机电产品提前失效的原因 70% 属于腐蚀和磨损，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。我国机电系统

表面工程最大的优势是能够以多种方法制备出优于基体材料性能的表面功能薄层,使工件具有了比基体材料更高的耐磨性、抗腐蚀性和耐高温性能。

1990年调查27个省市约400个企业,腐蚀损失达116亿元,磨损损失与之相近。据估计,我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达2000亿元,占国民生产总值(GNP)的2%~4%。

表面工程最大的优势是能够以多种方法制备出优于基体材料性能的表面功能薄层,该薄层厚度一般从几十微米到几毫米,仅占工件整体厚度的几百分之一到几十分之一,但却使工件具有了比基体材料更高的耐磨性、抗腐蚀性和耐高温性能。

采用表面工程措施的费用,一般只占产品价格的5%~10%,却可以大幅度地提高产品的性能及附加值,从而获得更高的利润。采用表面工程措施的平均效益高达5~20倍以上。根据英国科技开发中心的调查报告,英国主要依靠表面工程而获得的产值每年超过50~100亿英镑,其他工业化国家的情况也基本相同。

(5) 表面工程与人民生活的改善

表面工程技术不仅能改变金属表面的性能,也能改变非金属表面(如陶瓷、塑料、木材等)的性能,不仅用于机械设备,而且已进入到人民生活的各个方面。表面工程技术在钟表、手饰、灯具、餐具、家具等方面的应用,可使其既经久耐用,又以绚丽的色彩给人们带来温馨。表面工程技术在大型建筑物上的应用,可使其更加豪华壮观,催人奋进。

我国的表面工程在过去的十几年中已获得重大发展,在国民经济和国防建设中发挥了重要作用。当前表面工程的研究与应用已形成一个前所未有的热潮。在为我国科教兴国、四化建设和人民生活服务的同时,表面工程学科必将不

表面工程技术不仅能改变金属表面的性能,也能改变非金属表面(如陶瓷、塑料、木材等)的性能,而且已进入到人民生活的各个方面。

断地发展。

我希望读者读过此书之后,找一找自己接触的机电产品中哪些部位应用了表面工程技术,评价一下效果是否合乎自己的想象,哪些产品和部位通过应用表面工程技术还有创新的余地。

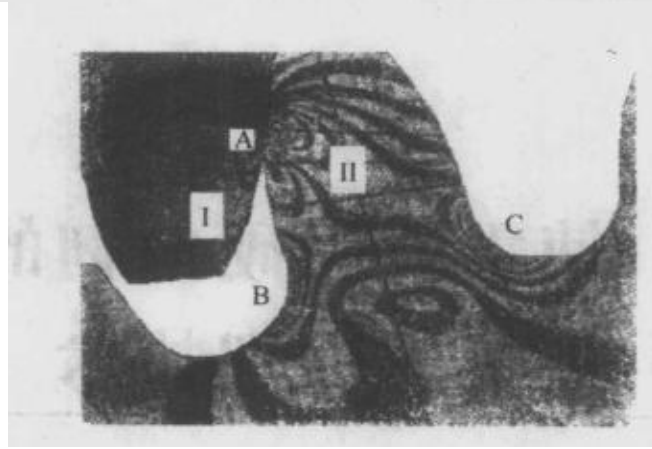
2

使零件表硬内韧的 表面热处理技术

当您走近一台机器仔细观察,很快就会发现一种带齿的轮子,它就是齿轮。您若走近一台车床,就可看到一台电动机用皮带轮带动床头箱中的齿轮旋转,工人师傅只需扳动一个手柄放到标定的位置上,就能轻松地改变齿轮的啮合而得到他所需的主轴转速,实现各种零件的车削加工。我们经常看到的火车、汽车、拖拉机等各种车辆,它们的速度变换也是通过操纵不同传动比的齿轮啮合来实现的。

上面所说的传动齿轮在啮合时的受力情况是很复杂的。图 2.1 是用一种称为光弹试验的方法所显示的齿轮的受力情况。

根据摩擦磨损的原理,两个表面承受压应力,又有相对滑动,两个表面就必然会产生磨损。



B—拉应力 A、C—压应力

图 2.1 齿轮工作时的应力分布图

图中的“黑色”齿是主动齿(用 I 表示), II 是被动齿。I 齿压在 II 齿的 A 点,不仅传递了动力,而且使 II 齿变成了“花脸”。花脸上的线条表示了应力的分布,线条愈密,应力就愈大。由图可以清楚地看到,两齿的啮合点 A 处压应力最大。同时, I 齿的转动,带动了 II 齿的转动,啮合点 A 的位置也会由上而下地在 II 齿表面移动直到 II 齿的根部。在啮合点 A 处还有一个特点,就是两个齿表面有相对的滑动,滑动方向与压应力垂直。根据摩擦磨损的原理,两个表面承受压应力,又有相对滑动,两个表面就必然会产生磨损。当齿表面磨损到一定程度,就会使两齿的啮合不平稳。于是,大的噪声、大的振动就会接踵而来,使车床主轴产生跳动,失去了车削加工的精度。

在图 2.1 中,还要注意一个危险点,这就是 B 点。I 齿和 II 齿在 A 点啮合传动,使齿根部的 B 点受到大的拉应力, C 点受到大的压应力。这就意味着, A 点啮合产生的压应力可以变成一个弯矩,想把这个 II 齿折断。齿要断了,动力就

齿轮性能要求真不简单：齿的表面要高耐磨性，齿的芯部又要有高的强度和高的冲击韧性。

没法传了，车床的主轴就转不成了，零件的加工也就成了“泡影”！

还有一点呢！您看到工人师傅扳动手柄很轻松，但对齿轮来说可不自在。改变一个档次，齿轮就会受一次冲击；车床开动或停止，也会使齿轮受到冲击。汽车、拖拉机在起步、刹车，以及走在高低不平的路面上时，所有的传动齿轮都会受到冲击。冲击载荷的危害可比上述的弯矩产生的危害大多了。假如齿抗不住冲击载荷，那只有冲即断了！

若把上述各点归纳一下，可以看到，齿轮性能要求真不简单：齿的表面要高耐磨性，齿的芯部又要有高的强度和高的冲击韧性。这个“三高”，缺一不可！

这个“三高”要求是够苛刻的。要知道，钢有个怪脾气，您要使它的强度高、硬度高（亦即耐磨性高），那么它只能降低冲击韧性；或者相反，要提高冲击韧性，就必然使强度和硬度降低。因此，在一般条件下，三高是没法同时达到的。

这样说来，三高齿轮不就没法做了吗？不，表面热处理技术就有两种办法来解决这个难题。

2.1 齿轮的表面淬火

钢是人们最熟悉也是使用极广的一种材料。它是铁(Fe)与碳的合金，但碳的质量分数只能低于2.11%，超过这个比例就是铸铁了。目前，有一类钢只由铁和碳组成，称为碳钢；还有一类钢中除了铁和碳外，还有其他的元素，如硅(Si)、锰(Mn)、铬(Cr)、镍(Ni)、钼(Mo)、钨(W)、钒(V)等，

无论是碳钢还是合金钢,可以通过加热和冷却来改变它们的性能。

这类钢称为合金钢。

无论是碳钢还是合金钢,它们的性能都不是一成不变的。可以通过加热和冷却来改变它们的性能。例如,把三块45钢(碳的质量分数为0.45%的一种碳钢)放在电炉里都加热到 830°C ,一块取出投入水盆中冷却,一块取出放在地上在空气中自然冷却,最后一块就放在电炉里停了电后让它同炉子一块冷却。当它们都冷到室温后,测定它们的洛氏硬度,您就会惊奇地发现:它们的硬度差别很大——第1块很硬,为HRC55;第2块比较硬,为HRC25;第3块软得很,为HRC18。所以,人们就可以按需要采用不同的加热和冷却方法来得到所想要得到的性能了。

上面三种试验的第1种水冷方法称为淬火;第2种空冷方法叫正火;第3种随炉冷方法叫退火。这三种“火”都有一个特点,就是一块钢,要硬都硬,要软都软,也就是整体热处理。前面所说的齿轮若接受淬火,齿表面的硬度高了,耐磨性好了,但齿却一冲即断——太脆了!相反,若接受退火,齿是不会一冲即断了,但齿表面却不耐磨了。所以,整体热处理不能解决齿轮的三高性能要求的问题。

最简单的解决办法是用一把气焊枪连接好氧气管和乙炔管后,开启气焊枪,点着氧-乙炔火焰,调到中性焰,用火焰逐个加热齿面。每当一个齿面加热时,总是加热到表面出现橘红色时就开了水管冷却,直到每个齿都处理完(见图2.2)。最后,再将每个齿快速地用焊枪火焰扫一遍。

这种处理方法叫火焰表面热处理。氧-乙炔火焰的温度高,焰心温度可达 3200°C ,用它加热钢的表面,加热速度快,

用氧-乙炔火焰加热钢的表面,这时浇上水,使其很快冷却,再把表面加热到 200°C 左右。称为钢的火焰表面热处理。

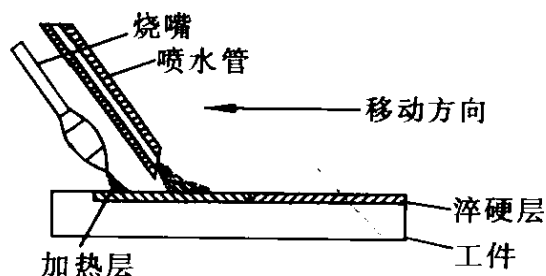


图 2.2 火焰表面淬火示意图

使钢表层一定深度内加热到橘红色,大约 850°C ,而钢的里边温度还不高。这时,浇上水,表面和里面很快冷却,表层一定深度内就淬火了,硬度很高,很耐磨,而里面却因为温度低,淬不上火,硬度就低,韧性好,这不就达到三高了吗?! 不过,在整个齿轮齿面表面淬火后,还不能直接用,因为表面虽然很硬了,但脆性大,用起来容易裂,也容易崩块。为了去掉脆性,还要最后用氧-乙炔火焰扫一遍,把表面加热到 200°C 左右。这个过程称为淬火后的低温回火,能去掉脆性和去掉由于加热、冷却引起的内应力。两步合起来,就称为钢的火焰表面热处理。这样,齿轮就可用了。

火焰表面热处理虽然简单、方便,却还有许多美中不足:首先,用氧-乙炔火焰加热时,零件表面的温度只能凭目视颜色变化来估计,这就只能依靠操作者的经验和“眼光”了。第二,整个操作过程都是手工操作,再加上火焰温度有限,使工作效率和应用范围受到了限制。这种表面热处理方法只适用于处理简单而且不大的零件表面,或者处理大零件的局部范围。当然,也可以借助设计专用设备将这个方法用于专门零件的半机械化火焰表面热处理。例如,上海机床厂生产的

感应加热表面淬火法、高密度能源表面淬火法，是近代表面热处理技术。

磨床，有些齿轮就是在专用设备上进行火焰表面热处理的，齿轮质量稳定而可靠。

当代，随着科学技术的发展，火焰加热表面热处理方法已经显得衰老了，取而代之的是感应加热表面淬火法、高密度能源表面淬火法。

感应加热表面淬火法如图 2.3 所示。

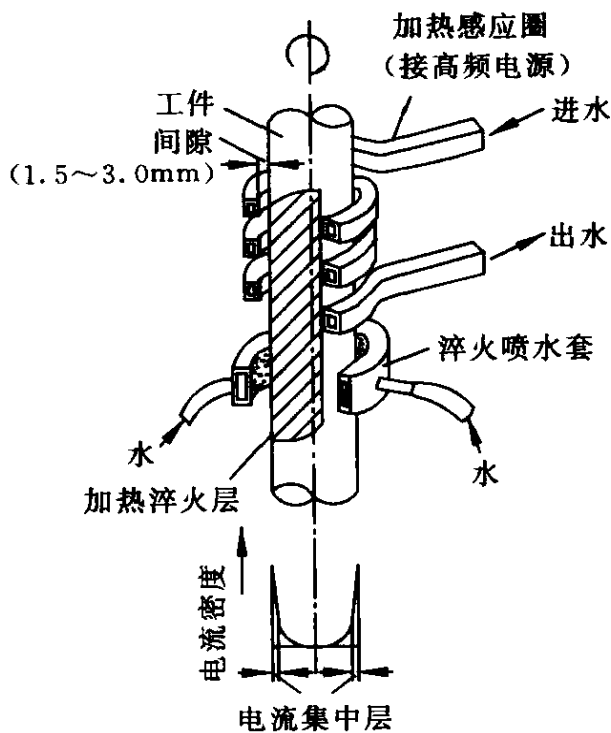


图 2.3 感应加热表面淬火示意图

把钢制零件放在感应圈中。感应圈接通高频电源后，就会产生高频的磁场。置于高频磁场中的钢制零件中就会产生感应的高频电流。高频电流在零件中的分布是不均匀的，表面层的电流密度高，而中心的电流密度低，这种现象称为交流电的“集肤效应”。众所周知，钢虽是导体，但有电阻。

齿轮用感应加热表面淬火法就很容易达到三高(高耐磨性、高强度、高韧性)的要求。

电流流过有电阻的导体,就会产生热量,即

$$Q=0.24I^2Rt(\text{J})$$

式中, Q ——热量(J)

I ——电流强度(A)

R ——电阻(Ω)

t ——时间(s)

这个热量 Q 就可用来加热零件。不过对零件的加热并不是在整个截面上均匀的,而是集中在电流密度高的表层。显然,加热的深度跟频率有关。对于钢,加热温度 850°C 以上时,加热深度与感应电流频率的关系为:

$$\delta = \frac{50}{\sqrt{f}}(\text{cm})$$

式中, δ ——加热深度(cm)

f ——感应电流频率(Hz)

例如,当 $f = 8000\text{Hz}$ 时,加热深度为 0.56cm ,即 5.6mm ;当 $f = 1\text{MHz}$ 时,加热深度为 0.05cm ,即 0.50mm 。

那么,控制感应线圈对零件的感应加热时间,就可有效地控制加热温度,待表面达到所需的温度就可将感应线圈移开、喷水,使零件在加热深度范围内淬火,获得高硬度的淬火层。同时,还可以控制喷水的时间,让零件并不冷却到室温,而故意给它留点余热,靠这点余热传到淬火层,就可达到对淬火层自行低温回火的目的。

齿轮用感应加热表面淬火法就很容易达到三高的要求了,只不过要做一套适合齿轮表面淬火的感应圈。

我国常用的感应加热设备有两类:一类是电子管式高

在钢的固态温度下,向零件表面渗入金属或非金属元素,以改变零件表层的化学成分和组织结构,改善零件表面性质的热处理工艺方法称为化学热处理。

频发生器,常用的频率是 200kHz~300kHz;另一类是由电动机带动的中频发电机,常用的频率 8000Hz。显然,高频加热设备用于 1mm~2mm 淬透层的零件表面热处理,而中频加热设备用于 3mm~5mm 淬透层零件的表面热处理。

目前,又发展了高能密度的表面淬火技术,例如,激光加热表面淬火技术、电子束加热表面淬火技术。

在以上所述的火焰加热、感应加热和高能束加热的表面热处理技术中,工业界当前应用最广的是感应加热表面热处理技术。因为高频、中频淬火后,零件表面的硬度和耐磨性好,硬度比普通淬火高出 2~3 个洛氏硬度单位;更为重要的是,表层淬火区将产生压应力,使疲劳极限提高。例如,T8 钢在高频处理前的疲劳极限 $\sigma_{-1} = 249.9\text{MPa}$;经高频淬火后,当淬透层深度为 1.7mm 时,疲劳极限 $\sigma_{-1} = 619.4\text{MPa}$,提高了 1.48 倍。

2.2 齿轮的化学热处理

将零件置于化学活性介质中,在钢的固态温度下,向零件表面层渗入金属或非金属元素,以改变零件表层的化学成分和组织结构,改善零件表面性质的热处理工艺方法称为化学热处理。

最常用的化学热处理方法有渗碳、氰化、氮化等工艺方法。

我们还是按前面所说的传动齿轮是怎样用这一招来达

在高温及缺氧条件下,碳氢化合物分解为具有活性的碳和氢。

到三高要求的吧!

图 2.4 是一个气体渗碳炉的示意图。这个炉子是用电阻丝加热的电炉,里面有个用耐热钢做的耐热罐。将一批齿轮成串地放进耐热罐中,把炉盖盖严。若把炉子升温到 920°C 左右,打开通道的阀门,往炉子里滴入煤油、甲苯等渗碳剂。煤油、甲苯等都是碳氢化合物。在高温及氧气缺乏的条件下,碳氢化合物将分解为 C 和 H 等。在高温条件下, C 原子将成为活性 [C],吸附在齿轮的表面,而氢等废气将排出炉外,在排废气管上点火燃烧。

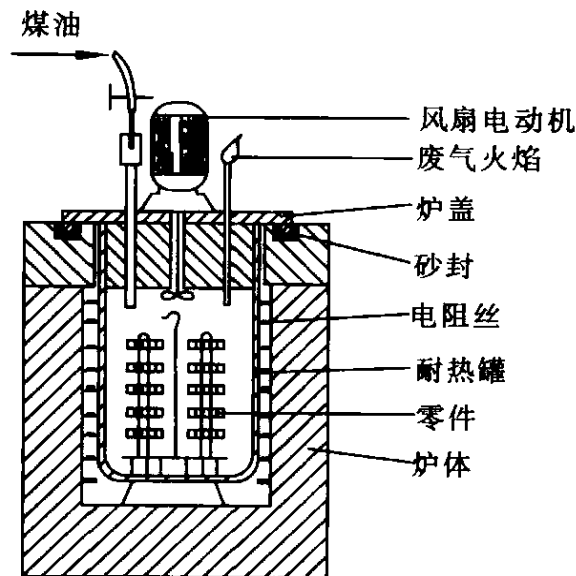


图 2.4 气体渗碳示意图

吸附在齿轮表面上的活性碳 [C] 的浓度较高,高于齿轮材料中的碳浓度,就会发生碳的扩散,碳的扩散方向是由表及里。在 920°C 炉温保温时,煤油或甲苯不断恒速滴入,炉内的活性碳浓度保持不变,废气不断排出燃烧,活性碳原子就

渗碳过程由三个阶段组成：得到并保持动态平衡的活性碳浓度；活性碳在高温零件表面吸附；碳原子在零件表面层内的扩散。

会源源不断地渗入齿轮的表面层。当然，渗碳层的厚度与炉子的温度和渗碳时间有关。在一定的时间内，渗碳层厚度与渗碳温度的关系为：

$$\delta = Ae^{-a/T}$$

式中， δ ——渗碳层厚度(mm)

T ——渗碳温度(K)

A, a ——实验系数。

根据经验，为了得到 1.5mm 的渗碳层，在 920℃ 时需 6.5h；温度提高到 970℃ 时，需要 5h。

齿轮经过 920℃ 渗碳 6.5h 后，从炉中取出，在空气中自然冷却到室温，就得到了深 1.5mm 的表层中碳含量高而里面碳含量低(原来的碳含量)的效果。

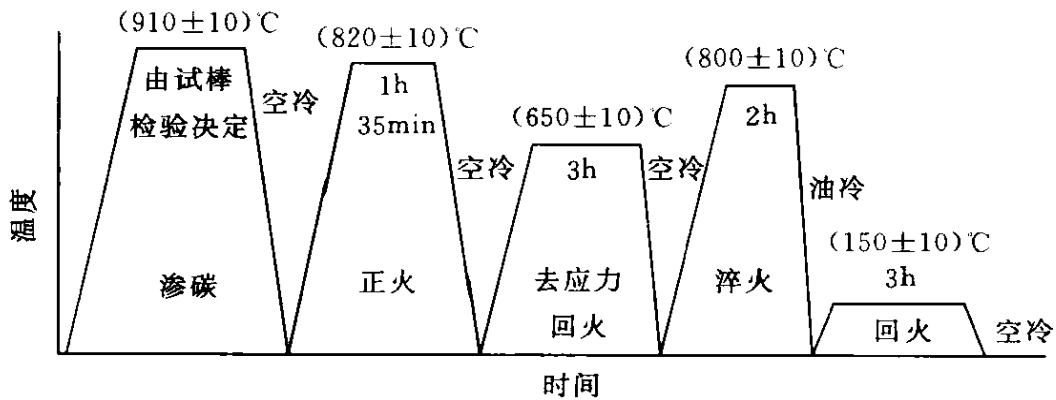
用齿轮的三高性能来衡量，此步处理还没有达到要求。因为渗碳过程只是做了达到三高的成分条件准备。渗碳以后还要将齿轮重新加热到 800℃ 左右，热透后取出放到水(或油)中快速冷却，实现淬火。淬火后，齿轮表层因碳含量高而得到很高的硬度， $HRC \geq 58$ ，而齿轮的心部硬度低，为 $HRC30 \sim 35$ 。淬火后，齿轮还要再进行 150℃ ~ 180℃ 的低温回火处理，以消除表层的脆性。这时，齿轮就达到了表层耐磨性高、强度高，而心部韧性高的三高要求了。

回想齿轮的气体渗碳过程就会发现，渗碳过程由三个阶段组成：第一个阶段是渗碳剂在密封的炉内分解，得到有用的活性碳[C]，并且保持动态平衡的活性碳浓度；第二个阶段是活性碳在高温零件表面吸附；第三个阶段是碳原子在零件表面层内的扩散。只要控制这三个阶段，即控制炉内的温

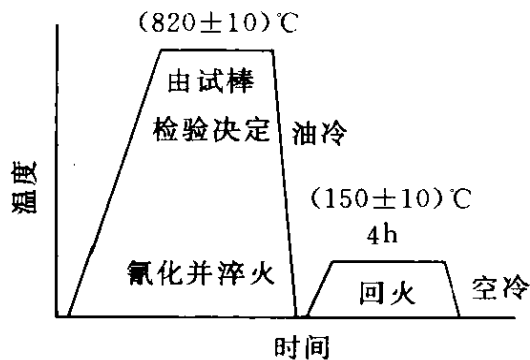
控制炉内的温度、渗碳气氛及渗碳时间三个要素就能保证渗碳质量。

度、炉内的渗碳气氛及渗碳时间三个要素，就能保证零件的渗碳质量。

根据扩散第一定律，碳在钢中的扩散速度取决于扩散系数和碳的浓度梯度。碳的浓度梯度是指吸附在零件表面的碳浓度与零件材料碳浓度之间的浓度梯度。显然，零件用钢的碳含量愈低，则渗碳速度愈快；同时，零件用钢的含碳量愈低，最后获得的心部韧性也愈高，即表硬内韧的特性就愈明



(a)



(b)

(a) 采用渗碳工艺 (b) 采用氰化工艺

图 2.5 某重载车辆主动齿轮采用渗碳和氰化时的热处理工艺比较

与渗碳相比,氰化处理有不少优点:第一是温度比渗碳低得多;第二是达到相同的性能要求,氰化层的深度只需要渗碳层的2/3;第三是氰化处理后的零件性能优于渗碳处理后的性能。

显。因此,凡是需要进行渗碳处理的,如齿轮、花键轴的轴颈等,所用的钢应该是低碳(C质量分数 $\leq 0.30\%$)的碳钢或合金钢,如齿轮用钢 20CrMnTi、20Cr2Ni4A、18Cr2Ni4WA 钢等。

齿轮的渗碳热处理的生产周期长。例如,要求有1.5mm 渗碳层的渗碳温度为 920°C ,渗碳时间为7h~8h;渗碳后还要进行淬火和低温回火,最后还要用齿轮磨床磨削齿表面。这样,该齿轮的生产成本较高,但表硬内韧的性能优良。

有些齿轮还可在图 2.4 所示的气体渗碳炉中进行氰化处理。氰化处理就是同时渗两种元素:碳和氮。碳、氮共渗即为氰化。

此时,需要在气体渗碳炉的炉盖上再开一个孔,装上一个管子。将炉子的温度控制在 820°C ,一根管子滴入煤油或甲苯,以得到活性碳[C];另一根管子滴入氨水(或通氨气),以获得活性氮[N]。[C]和[N]被零件表面吸附并同时向零件表层扩散,得到所需的氰化层。

与渗碳相比,氰化处理有不少优点:

第一个优点是:氰化温度一般为 820°C ,比渗碳的 920°C 低得多。由于渗碳温度高,钢的晶粒较粗大,还需要在以后的热处理过程中细化;而氰化时温度低,晶粒不会粗化,氰化后直接淬火,大大地简化了热处理工艺。例如,某重载车辆的主动齿轮,用 18Cr2Ni4WA 钢制造,渗碳后的热处理工艺很复杂,而采用氰化处理的工艺很简单,两种热处理工艺的比较如图 2.5 所示。由图可知,采用氰化处理的成本比渗碳

零件氰化处理也有美中之不足：由于表面硬度高，耐磨性和耐蚀性特好，处理后不能再用磨削加工来降低表面的粗糙度，因而不适用于表面精度要求特别高的零件。

的成本低得多。

氰化的第二个优点是：若要达到相同的性能要求，氰化层的深度只需要渗碳层的 $2/3$ 。

氰化的第三个优点是氰化处理后的零件性能优于渗碳处理后的性能，其力学性能的相互比较见表 2.1。

表 2.1 钢件经氰化和渗碳处理后的力学性能比较

热处理工艺	硬度 /HRC	冲击韧性 /J · cm ⁻²	抗拉强度 σ_b /MPa	抗弯强度 σ_{bb} /MPa	渗层厚度 /mm
820℃ 氰化	60~64	44	2332	3498	0.6
920℃ 渗碳	59~62	23.5	2292	2136	1.0

但是，零件氰化处理也有美中之不足：

氰化处理后，零件表面的硬度高，耐磨性好，特别是在表层 0.10mm 以下的范围内有一层特殊的氮化物，它的耐磨性和耐蚀性特好。因此，零件经氰化处理后不能再用磨削加工来降低表面的粗糙度。由于这一特殊要求，氰化处理不能用于表面精度要求特别高的零件。

假如在图 2.4 的气体渗碳炉中作如下变动：炉子的温度改为 500℃~600℃（最常用 550℃）；装入零件并到达以上温度后，在管子中通入氨气。此时，吸附在零件表面的是活性氮[N]原子，向零件表层中扩散的也是氮原子。在钢制零件的表层渗入氮原子的热处理过程称为钢的氮化处理，也称为氮化。

用作氮化处理的零件，所用的钢就不是低碳的碳钢或合

氮化处理特别适用于精密零件的最终热处理。其不足是生产周期长,成本高。

金钢,而是一种专用的氮化钢——38CrMoAl 合金钢。当然也可用其他的中碳(C 质量分数 0.30%~0.60%)碳钢或合金钢,如 45 钢、40Cr、38CrSi 等钢。

氮化处理也是塑造表硬内韧的主轴和主轴套、精密车床的丝杠、内燃机曲轴、发动机的汽缸套和气阀、各种精密的齿轮和量具等的表面强化技术。

经过氮化处理后的零件,具有其他化学热处理达不到的一系列优势:高的表面硬度及耐磨性,表面硬度达 HV1000~1100,同时零件表面的疲劳强度比渗碳处理后提高 20%左右;由于氮化处理的温度较低,并且在氮化处理后不必再进行淬火处理,因此零件的变形小,特别适用于精密零件的最终热处理。

氮化处理的不足是生产周期长,成本高。例如,精密机床主轴,由 38CrMoAl 制造,要求的氮化层深度为 0.4mm~0.6mm,要求表面硬度 HV>900,采用 500℃~520℃等温氮化工艺时,需要 72h。

为了加速氮化的过程,可以采用离子氮化等新工艺。

离子氮化是在真空室内高压电场作用下进行的。室内有阴阳两极,将零件接在阴极上,零件外围有个炉罩,接阳极。当室内真空度抽到 67Pa 以上时,向真空室通入少量氨气。当阴阳极之间接通直流电源时,氨气在电场作用下部分分解成氮和氢的正离子及电子,这时阴极(零件)表面形成一层紫色辉光,具有高能量的氮离子轰击零件表面,由动能转化为热能使零件表面温度升高。同时,氮的正离子在阴极(即零件)夺取电子后还原成氮原子并被零件表面吸收,继而

渗硼有固体渗硼、液体渗硼和气体渗硼,最近又出现流态渗硼等方法。目前我国使用最多的是液体渗硼。

向零件表层扩散。

氮离子在轰击零件表面时,还能产生阴极溅射效应,溅射出的铁离子与氮离子化合,形成含氮浓度高的氮化铁(FeN),并附着在零件表面,然后分解为 Fe_2N 、 Fe_3N 并放出氮原子向零件表层扩散,加速零件表层形成氮化层。

离子氮化时一般电压为 $400\text{V}\sim 750\text{V}$,电流密度为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2\sim 2.0\text{mA}/\text{cm}^2$,功率为 $0.2\text{W}/\text{cm}^2\sim 5\text{W}/\text{cm}^2$ 。

离子氮化能明显地缩短生产周期。对 38CrMoAl 钢氮化层深为 $0.53\text{mm}\sim 0.70\text{mm}$,要求表面硬度 $\text{HV}>900$ 时,应用离子氮化只需 $15\text{h}\sim 20\text{h}$ 。离子氮化层的韧性和疲劳强度明显提高,还具有节电、省氨、劳动条件好、无公害等特点。它的不足是设备投资高,零件的大小受真空室尺寸的限制。

随着科学技术的发展,目前在化学热处理领域中,除了上述四种常见的方法外,还有渗金属、渗硼、渗硫、硫氮共渗、多元共渗等方法。下面,简单介绍渗硼、渗金属等化学热处理方法。

渗硼就是在零件表层被硼所饱和而形成硼化物的过程。渗硼有固体渗硼、液体渗硼和气体渗硼,最近又出现流态渗硼等方法。目前我国使用最多的是液体渗硼。

在渗硼时(碳钢和合金钢的渗硼温度一般在 950°C 左右),活性硼[B]将通过吸附和扩散渗入零件表面层。渗入的硼原子与铁原子间可形成两种极稳定的化合物: Fe_2B 和 FeB 。对于一般钢材,渗硼层由化合物层和扩散层组成。化合物是单相的 Fe_2B 或复相的 Fe_2B 、 FeB 混合物,化合物与基体间有过渡层。

某厂对 45 钢制动阀杆进行渗硼处理,比原来用 38CrMoAlA 钢和 3Cr13 等合金钢制造的阀杆的使用寿命提高 10 倍以上。

零件表面的渗硼层具有许多特点:表面硬度高(HV1200~2000),并在 800℃ 以下能保持高硬度;在 600℃ 以下能保持高的抗氧化性;渗硼层的耐磨性和抗介质(如硫酸、盐酸及碱)的腐蚀能力强,但在硝酸中不耐蚀。因此,渗硼处理很适用于 600℃ 以下工作的模具及零件的表面强化。例如,某厂对 45 钢制动阀杆进行渗硼处理,比原来用 38CrMoAlA 钢和 3Cr13 等合金钢制造的阀杆的使用寿命提高 10 倍以上;某厂对拖拉机履带销、拉丝模、负荷不大的齿轮等进行渗硼处理,使用寿命也提高了 7~10 倍。因此渗硼技术的推广价值很高。

随着科技的迅速发展,对金属材料的要求也越来越高,如要求具有特别高的耐热、耐磨或抗氧化等性能,生产这些具有特殊性能的钢需要合金元素,如铬、镍、钴、钼、钨、铌、钽等。为了更充分地利用这些元素,可以采用低碳钢或低合金钢渗金属的办法,将零件表层形成特殊的合金化,以满足所需的特殊性能。例如,表面渗铬可以提高零件的抗腐蚀和耐磨性能,同时又具有较好的抗疲劳性能,不仅可以有效地应用在化工、冶金工业上代替铬不锈钢,而且也可以用来保护精密零件;表面渗铝可以提高钢的抗氧化性能,用低碳钢和中碳钢经渗铝之后来代替耐热钢和耐热合金,用于热处理炉的底板、热电偶套管、盐浴坩埚和辐射管等;表面渗锌可用来改进在正常大气环境下的抗腐蚀性能;表面渗硅用于表面防护,可以达到跟高硅耐蚀铸铁相同的含硅量(14%~16% Si),渗硅层的性能与高硅耐蚀铸铁相近,在硫酸、硝酸以及 300℃ 以下的盐酸中具有一定的耐蚀性。

渗金属的基本原理和其他化学热处理相似。由含有渗

目前,多元共渗工艺,如碳、氮、硼三元共渗,已在石油机械(如公锥、母锥)、冷作模具等领域显示出较大的优越性。

入元素的介质分解产生活性态原子,被零件表面吸附并通过扩散逐渐渗入材料中。

目前,渗金属的化学热处理工艺,特别是多元共渗工艺,如碳、氮、硼三元共渗,已在石油机械(如公锥、母锥)、冷作模具(如拉丝模、冷冲模等)等领域显示出较大的优越性。可以预计,渗金属方法将会在 21 世纪有良好的发展和应用前景。

综上所述,表面热处理技术是当代工业领域中行之有效的表面强化技术,它将对零件表面的硬化要求与对零件心部的韧化要求有机地统一了起来,开辟了表硬内韧的新领域。零件表面热处理技术将会随着社会的进步、科学技术的发展在广度和深度方面获得深入的发展,并能更好地促进科技的更大发展。

3

立竿见影的喷丸强化技术

1972年10月某日,一辆由齐齐哈尔开往富拉尔基的公共客车,行驶到嫩江大桥时,因越过小坑震动,突然前车轴折断,致使客车坠入江中,造成28人死亡的重大事故。经专家分析,该车轴属疲劳断裂。

据统计,类似上述车轴断裂的现象中,由于疲劳而断裂的约占60%~90%。零件的疲劳断裂轻者将造成生产的中断,以致造成巨大的经济损失;重者还将伴随伤亡事故。因此,人们一直在探讨提高疲劳强度的技术途径。

在探讨过程中,人们清楚地看到,疲劳裂纹源主要发生在零件的表层和次表层,

据统计,类似车轴断裂的现象中,由于疲劳而断裂的约占60%~90%。因此,人们一直在探讨提高疲劳强度的技术途径。

约占99.9%,从零件内部产生疲劳只是个别现象。

这样,人们就形成了一个共识:强化零件表层和次表层的抗疲劳强度就能有效地提高零件的抗疲劳能力,减少疲劳断裂带来的危害。这就是神奇的表面工程的神威!在众多的表面工程技术群中,对提高零件抗疲劳能力最显神威的要数喷丸强化技术,它简便易行、低投入高产出,立竿见影。

3.1 喷丸强化设备

喷丸强化是将大量的高速运动的弹丸(铸铁丸、钢丸、玻璃丸、硬质合金丸等)喷射到零件表面上,犹如无数的小锤反复锤击金属表面,使零件表层和次表层金属发生一定的塑性变形,从而在塑性变形层中产生金属特有的冷作硬化,还产生一层残余压应力。这种表面层即称为表面喷丸强化层,它能显著地提高零件的疲劳强度。

说透了,喷丸强化技术就是使高速的弹丸撞击零件表面使表层金属发生塑性变形而实现强化的一种技术。这个技术的关键是要根据零件的材料和形状特点控制弹丸流的速度和控制零件表面与弹丸流之间的相对运动。

喷丸用的喷丸机有气动式喷丸机和离心式喷丸机。最常用的气动式喷丸机如图3.1所示。

气动式喷丸机是由空气压缩机供给压缩空气,压缩空气通过喷枪时造成负压将弹丸吸入并高速喷出喷嘴,形成弹丸流喷射到零件表面。喷丸机中还有一个使零件运动的机构,

喷丸强化是将大量高速运动的弹丸喷射到零件表面上,使表层和次表层金属发生一定的塑性变形,从而产生金属特有的冷作硬化,它能显著地提高零件的疲劳强度。

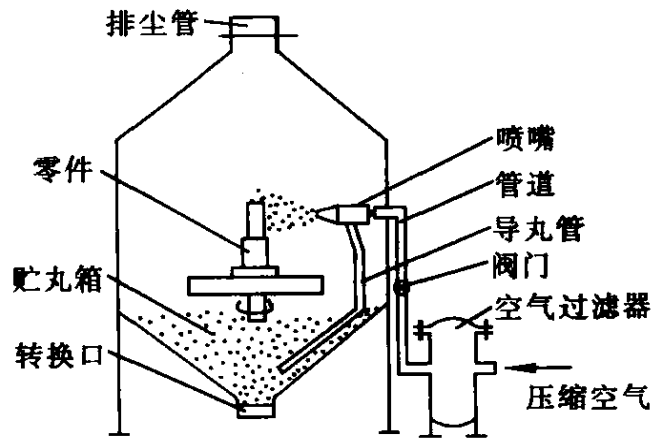


图 3.1 气动式喷丸机

能保证喷丸的均匀性和有一定的覆盖范围。

保证喷丸强化质量的另一个关键因素是根据零件材料和尺寸特点选择合适的弹丸。

经常使用的弹丸都是圆形弹丸,直径为 0.05mm ~ 1.2mm 不等。弹丸直径由零件沟、槽、圆角等尺寸决定,要保证弹丸直径小于需要强化的沟、槽、圆角的尺寸。

常用的有铸铁弹丸、铸钢弹丸、钢弹丸、玻璃弹丸、硬质合金弹丸等。铸铁弹丸硬而脆,易于破碎,目前已很少应用。目前使用最多的是用弹簧钢(直径 0.6mm ~ 1.2mm)做成的钢丸,钢丸的硬度 HRC 一般为 45 ~ 50,它的使用寿命大约是铸铁弹丸的 20 倍。玻璃弹丸的成本较高,只在航空工业部门应用,玻璃弹丸的硬度 $HRC > 48$ 。

3.2 喷丸强化效果

影响喷丸强化质量的工艺因素较多,主要有弹丸材料及

影响喷丸强化质量的工艺因素较多,主要有弹丸材料及硬度、弹丸尺寸、喷丸强度及表面覆盖率。其中,最主要的是喷丸强度。

硬度、弹丸尺寸、喷丸强度及表面覆盖率。其中,最主要的是喷丸强度。

喷丸强度是个喷丸强化中的质量指标,也是一个很陌生的指标。它是利用标准尺寸的弧高度试片来测定的质量指标。标准试片分 N、A 和 C 三种代号。将所需的标准试片固定在专用的夹具上,在喷丸机内喷丸。喷丸时因试片发生塑性变形而向喷丸面鼓起,经专用的标准量具测量鼓起的高度,单位为毫米,这个高度就称为弧高度。若用 10 块标准试片,用不同的喷丸时间进行喷丸,就可测到 10 个弧高度值。若将 10 个弧高度值及对应的喷丸时间用关系曲线表达出来,就可得到如图 3.2 所示的弧高度曲线,即 $f-t$ 曲线。

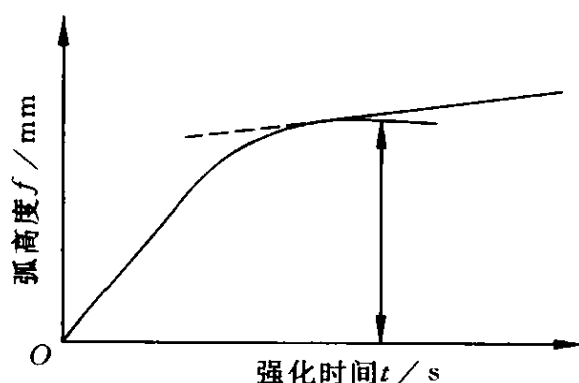


图 3.2 弧高度曲线($f-t$ 曲线)

由弧高度曲线可知,起初,喷丸的弧高度值 $f(\text{mm})$ 随喷丸时间 t 的增加而急剧增高,随后这个关系变缓,达到某一值后就趋于斜率很小的线性关系。由平缓转向线性变化的转变点所对应的弧高度值就定义为喷丸强度。例如某喷丸工艺参数对某零件的喷丸强度为 $0.8\text{A} \cdot \text{mm}$ 。这个喷丸强

生产实践证明,凡是经过喷丸强化处理的零件,使用寿命能获得大幅度的提高。

度就表示用某工艺参数对 A 试片喷丸时,达到的饱和弧高度值为 0.8mm。这个数值就表达了采用某工艺参数喷丸所能达到的力度。

生产实践证明,凡是经过喷丸强化处理的零件,使用寿命能获得大幅度的提高。

例 1: Cr12Mn5Ni4Mo3Al 钢卷弹簧的喷丸强化效果

由 $\phi 1.4\text{mm}$ 钢丝卷成的 10.8mm 弹簧(外径),未经喷丸的使用寿命为 3.74×10^5 次,喷丸表面强化后的使用寿命达 1.0×10^6 次。喷丸强化使弹簧的使用寿命比未强化的延长了 2.67 倍。

例 2: 南京汽车厂生产 NJD433 内燃机所用的 55CrSiA 钢气门弹簧,原来的使用寿命一直在 6×10^6 次上下徘徊;采用喷丸强化处理后,使用寿命达到 2.3×10^7 次。即喷丸强化后的使用寿命是未处理时的 3.83 倍。

例 3: 20CrMnTi 钢制造的传动齿轮(模数 $m=1.75$),经渗碳、淬火+低温回火,在载荷为 111.7N,使用 10.35h 后即断裂失效;在渗碳层进行喷丸强化处理后(喷丸强度为 $0.36\text{A} \cdot \text{mm}$),在同样载荷时,使用寿命为 86.2h,即使用寿命延长了 7.33 倍。

喷丸强化对碳钢、合金钢、铝合金、钛合金、铁基热强合金以及镍基热强合金等材料的疲劳强度都能得到显著的提高。

喷丸强化对于材料的常温或中温($450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$)疲劳强度的提高是很容易理解和接受的。此时的强化机理是弹丸流的撞击形成材料塑性变形而导致冷作硬化;第二个因素是弹丸流的撞击使材料表层和次表层造成很大的残余压应

合金高强钢 18Cr2Ni4WA, 经喷丸强化后的疲劳寿命提高了 74.3 倍。

力。例如:合金高强钢 18Cr2Ni4WA, 未喷丸处理前的疲劳寿命为 1.38×10^5 次(载荷 $\pm 600\text{MPa}$); 经喷丸强化后的疲劳寿命达 1.04×10^7 (喷丸后的表面压应力为 800MPa), 疲劳寿命提高了 74.3 倍。

喷丸强化对于高温疲劳强度(如 $700^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$ 时)的强化作用却使人难以理解。对热强合金作室温喷丸处理时所得到的冷作硬化和表面压应力, 只有当工作温度低于再结晶温度时才能发挥作用, 而当工作温度超过再结晶温度时, 冷作硬化和表面残余压应力都将消除, 那么喷丸强化的作用不也就该消失了吗?! 实际上, 在工作温度超过再结晶温度时, 确实冷作硬化和表面残余压应力已不复存在, 但硬化层中的再结晶组织却是很细小的晶粒, 此时的强化机理已转为细晶粒强化机制。例如, 热强钢 GH37, 喷丸强化前在 750°C 时的疲劳强度为 176.4MPa (旋转弯曲), 经喷丸强化后, 在 750°C 时旋转弯曲的疲劳强度达 284.8MPa , 疲劳强度提高了 61.5%。

综上所述, 喷丸强化技术是一种使用简便、成本低、应用范围广的零件表面强化技术。它的强化效果主要表现在延长承受交变负荷的零件使用寿命。这个效果特别明显, 也特别立竿见影, 是其它强化方法难以比拟的。

在 20 世纪 80 年代初, 我国航空维修单位开始应用一种旋片喷丸技术, 它是喷丸强化技术中的一个分

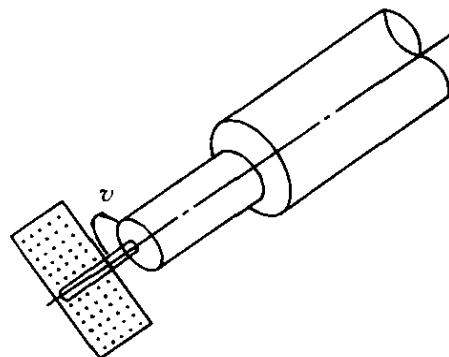


图 3.3 旋片

旋片喷丸的弹丸是通过特种粘接剂牢固地固定在旋片上，旋片以高速旋转并反复撞击零件表面而达到喷丸强化的目的。

支和新发展。旋片喷丸的“旋片”如图 3.3 所示。

旋片喷丸的弹丸是通过特种粘接剂牢固地固定在旋片上，旋片以高速旋转并反复撞击零件表面而达到喷丸强化的目的。

要牢固地将弹丸粘接在旋片上，其胶粘剂的选择就特别重要。我国选用一种 MH-3 聚氨脂胶粘剂，在旋片达到 6000r/min 的转速下，连续撞击零件表面 20min 后，弹丸脱落不超过 20%，达到了很高的水平。

粘接弹丸的旋片是用尼龙织成的平纹网，它是弹丸和胶粘剂的载体。美国 3M 公司和我国生产的网布规格如下：

产地	美国 3M 公司(尼龙-66)	国产(锦纶 630)
厚度/mm	0.4~0.3	0.4~0.5
网布目数(每英寸的纱数)	16 目~17 目	12 目
网格尺寸/mm	1.2×1.2	1.1×1
网线宽/mm	0.5	0.8~0.9

我国生产的锦纶网+碳化钨丸的旋片，在 6400r/min (即：转/分)转速下，对 30CrSiNiA 钢零件强化 40min 后仍完好，弹丸脱落小于 20%，使疲劳寿命达到 1.732×10^6 次，表面残余压应力达 288MPa，强化层深度达 0.48mm，效果极佳。

旋片的转动动力是由风动工具带动的。风动工具由压缩空气使其转动。一般来说，风动工具所需的压缩空气流量是可调的，以便控制风动工具的转速。我国前哨风动工具厂

北京民航维修基地在飞机维修中已将喷丸列为必不可少的表面强化技术。

生产的 Z6-2 风动工具的最高转速可达 17500r/min, 功率 183.9W, 扭矩 4.7N·m, 气压 5×10^8 Pa, 噪声为 85dB, 重量仅 900g。在 Z6-2 风动工具上还加装了微动开关, 使转速能调节和控制, 能满足不同材料和尺寸旋片喷丸的需要。

生产应用经验证明, 旋片喷丸强化技术对不同材料的零件强化效果优良。旋片喷丸对 LY12CZ 和 LY11CZ 铝合金零件的疲劳寿命可提高 2~10.5 倍和 9.4~30.7 倍; 对 40CrNiMoA 和 30CrMnSiA 钢零件的疲劳寿命分别提高 1~1.3 倍和 1.1~1.6 倍; 对高强钢 30CrMnSiNiA 钢零件的疲劳强度可从 564MPa 提高到 756MPa, 即提高疲劳强度 34%。

旋片喷丸强化技术在我国首先是从民航维修基地开始应用。北京民航维修基地在飞机维修中已将喷丸列为必不可少的表面强化技术。例如, 旋片喷丸强化技术已应用于波音 707 飞机水平尾翼大梁表面及接头孔壁表面的强化; 波音 707 飞机扭力盒连接部位孔壁表面强化; 波音 707 主起落架横梁连接孔壁强化; 波音 707 前起落架横梁轴和转弯卡环槽强化; 伊尔-62 前起落架减震柱内筒强化; 子爵号飞机主起落架横梁转轴强化等。

从民航北京维修基地的应用实践看, 已对几十架至上百架飞机进行了旋片喷丸强化。由此可以看到, 在其他机械设备的维修中, 应用旋片喷丸强化技术的前景是十分广阔的。

旋片喷丸强化是一项新技术, 它具有简便、灵活、迅速、经济等优点, 特别适用于大型构件、不可拆卸零件的现场原位施工。它更是立竿见影喷丸强化技术中的轻装勇士。

4

变化无穷的摩擦化学 转移膜技术

大家知道,汽车、摩托车的发动机内必须添加机油,如果不加机油就开动,或中途机油泄漏,都会造成曲轴和轴瓦之间很快发热,以致粘着抱死。但是,大家是否注意到,随着科学技术的发展,近年又出现了很多机油添加剂,它的应用,使机油的效能大增,起到了减少磨损,减少功耗的效果。这种新型机油添加剂的应用,使新汽车、摩托车“青春长住”,使旧汽车、摩托车“益寿延年”。这种新型添加剂是高新科技成果,它的神奇功效得益于摩擦化学转移膜的形成。

在介绍摩擦化学转移膜技术前,需要先介绍一下摩擦与磨损,这不仅对理解摩

摩擦学就是摩擦、磨损和润滑及其有关的实践活动的总称。

擦化学转移膜有利,而且对理解下面各种表面工程技术也有帮助。

4.1 了解摩擦学

摩擦学(Tribology)一词是由希腊语 Tribos 派生而来,英国牛津大词典将 Tribology 定义为:“研究做相对运动的相互作用表面及其有关理论和实践的一门科学技术”,我们国家正式译为“摩擦学”。通俗地说,摩擦学就是研究相互作用表面在相对的运动过程中发生的摩擦磨损和润滑的一门科学和技术。摩擦学就是摩擦、磨损和润滑及其有关的实践活动的总称。摩擦是能量转换的一种形式;磨损是在摩擦过程中所伴随发生的必然结果,其表现形式为材料的损耗和破坏;润滑则会降低摩擦,减少磨损。三者相互关联,是存在于自然界中的普遍现象,与人类的物质生产和生活密切相关。

摩 擦

早在史前,人们就对摩擦的两个方面发生了兴趣,一方面利用摩擦热(钻木)取火,另一方面采用滑撬搬运物体,即利用滚动代替滑动。人们至今还惊叹,埃及人在建造金字塔时,是如何运输大量的建筑材料的。据考证,埃及人曾经使用润滑剂(动物油)来尽量减少运输中机械运动阻力。鉴于摩擦在人们日常生活中的广泛应用,早在 360 年前,伽利略

法国人库仑提出了著名的经典力学基本定律，摩擦三定律。

的研究发现，如果运动着的物体未受摩擦力的干扰，它将继续沿着一直线作等速运动，即惯性定律。法国人库仑则在此研究基础上，提出了著名的经典力学基本定律，摩擦三定律，即库仑摩擦定律。

第一定律：摩擦力与滑动面的表观面积无关

第二定律：摩擦力与摩擦面的垂直负荷成比例

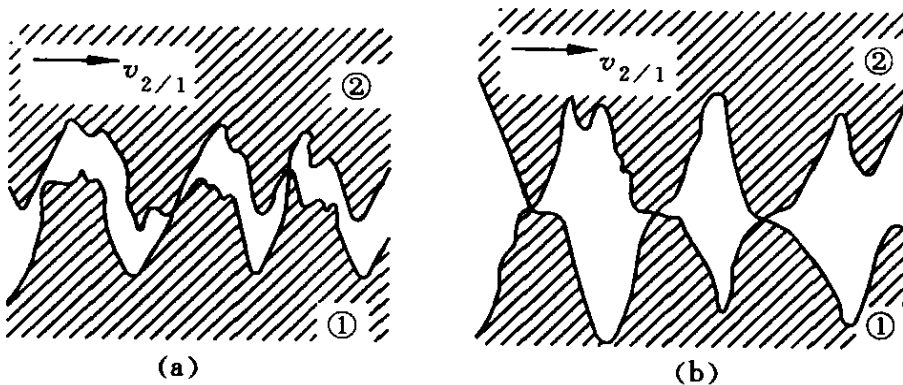
第三定律：动摩擦力比静摩擦力小，而且动摩擦力与滑动速度无关

摩擦力与两接触物体之间的法向(垂直)载荷之比，叫摩擦因数。它的大小主要取决于摩擦面材料的性质和粗糙度。

(1) 摩擦的分类

① 静摩擦

静摩擦是指当外力的作用不足以克服物体摩擦表面间的阻力，物体仍然保持静态的一种摩擦现象，如图 4.1(a)所示。当外力恰好能克服摩擦表面上的阻力，并使物体刚刚产生相对运动时的摩擦现象，称为极限静摩擦。



(a) 静摩擦 (b) 动摩擦

图 4.1 静摩擦和动摩擦示意图

摩擦评定的目的是测定摩擦过程的摩擦阻力或摩擦因数，这对节约能源十分重要。

② 动摩擦

动摩擦是指物体在相对运动过程中的摩擦现象，如图 4.1(b)。动摩擦因数一般小于静摩擦因数。

③ 冲击摩擦

冲击摩擦是指两物体相冲击时，在冲击瞬间产生阻碍冲击体变形和滑动的摩擦现象。

(2) 摩擦的评定

摩擦评定的目的是测定摩擦过程的摩擦阻力或摩擦因数，这对节约能源十分重要。摩擦因数的测量涉及到两个参数，即摩擦力 F 和法向力 N 。早期的测量方法如图 4.2 所示。

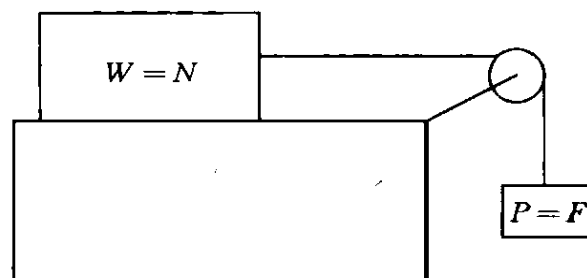


图 4.2 滑轮砝码测量摩擦因数的方法

当砝码重量增加到可使物体开始滑动时，即可得到静摩擦因数

$$\mu_s = P_s / N$$

如果测出物体以恒定速度进行滑动时的载荷 P_k ，则可得到动摩擦因数

$$\mu_k = P_k / N$$

随着科学技术的飞速发展，摩擦因数可以非常精确地测量出来。测量摩擦力的主要技术或设备有应变仪、电容传感

摩擦因数是表示材料特性的主要参数之一，它与材料表面性质、介质或环境等因素有密切关系。

器、感应传感器、压电传感器、光干涉技术、声发射技术等。其中，应变仪测量摩擦因数应用最广。图 4.3 为一种在球-盘试验机上测量摩擦因数的装置简图。在摩擦过程中，摩擦力通过应变环，产生电信号，输入到记录系统，即可获得相应的摩擦力数值。

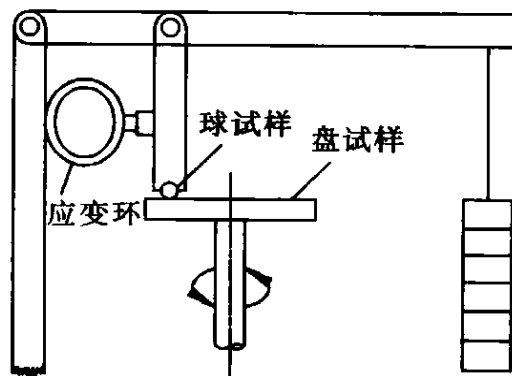


图 4.3 在球-盘试验机上测量摩擦因数的装置简图

(3) 影响摩擦因数的因素

摩擦因数是表示材料特性的主要参数之一，它与材料表面性质、介质或环境等因素有密切关系。

① 表面氧化膜对摩擦因数的影响

为了描述真实表面的组成，早在 1936 年，人们就把材料表面分为“内表层”和“外表层”。图 4.4 为横剖面组成示意

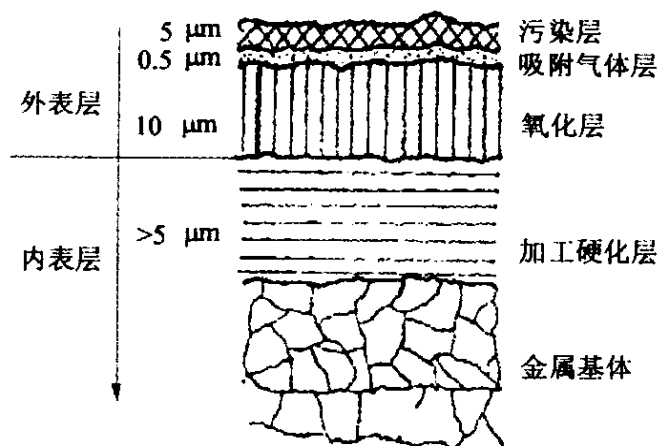


图 4.4 金属表面的表层组成的示意图

当材料具有表面氧化膜时,摩擦主要发生在氧化膜内,从而使金属材料表面不易发生粘着,使摩擦因数降低,磨损减少。

图,很清楚地给定了表面的真实组成及不同表层的结构和厚度。如图 4.4 所示,除基体的材料性能外,摩擦因数还取决于表面加工状况和周围的介质。当材料具有表面氧化膜时,摩擦主要发生在氧化膜内,从而使金属材料表面不易发生粘着,使摩擦因数降低,磨损减少。表 4.1 给出了表面氧化膜对摩擦因数的影响。

表 4.1 表面氧化膜对摩擦因数的影响

摩擦副	摩擦因数		
	真空中加热	大气中清洁表面	氧化膜
钢-钢	粘着	0.78	0.27
铜-铜	粘着	1.21	0.76

② 载荷对摩擦因数的影响

一般情况下,材料的摩擦因数随着载荷的增加而增大,越过一极大值后,摩擦因数随载荷的增加而减少,或趋于稳定。如表 4.2 所列。

表 4.2 酚醛塑料的摩擦因数与载荷的关系

试验条件		摩擦因数					
转速 $/r \cdot \min^{-1}$	载荷/N	5min	10min	15min	20min	25min	30min
800	37.34	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	0.04
800	133.48	0.11	0.11	0.07	0.07	0.05	0.05
800	222.46	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02
800	311.44	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02

一般情况下,摩擦因数随滑动速度增加而升高,越过一极大值后,又随滑动速度的增加而减少。滑动速度对摩擦因数的影响,主要是由它引起温度的变化所致。

③ 滑动速度对摩擦因数的影响

在一般情况下,摩擦因数随滑动速度增加而升高,越过一极大值后,又随滑动速度的增加而减少。滑动速度对摩擦因数的影响,主要是由它引起温度的变化所致。

④ 温度对摩擦因数的影响

摩擦材料相互滑动时,温度的变化使表面材料的性能发生改变,从而影响摩擦因数。摩擦因数随摩擦材料工作条件的不同而变化,一般具有如下规律:

对大多数金属摩擦材料而言,其摩擦因数均随温度的升高而减小,极少数(金-金)的摩擦因数随温度的升高而增大。

在使用散热性比较差的材料时,当表面温度达到一定值,材料表面被熔化,会丧失工作能力。

对于金属与复合材料组成的摩擦材料,其摩擦因数在某一温度范围内,受温度的影响较小。但是,当温度超过一极限值时,摩擦因数将随温度的升高而显著下降。

磨 损

磨损是工业领域和日常生活中的普遍现象,是摩擦过程的必然结果,是造成材料和能源损失的一个重要原因。

磨损是日常生活中经常遇到的现象。磨损使机械设备的使用精度降低,寿命缩短,设备报废,可见磨损是有害的。但磨损也有可利用的一面,例如,通过研磨制成的各种精致的工艺美术品,装点着我们的生活;通过专门磨削加工的机械零件,装配成高精度的机械设备供人们使用。

磨损问题早已为人们所注意,并做了一些研究。例如,

磨损是零件失效的一种形式,是相互作用的固体表面在相对运动中,接触表面层内材料发生转移和损耗的过程。

1967年在西班牙马德里发现了达·芬奇的手稿,他的研究发现,磨损随载荷的增大而加剧,同时磨损方向不一定是垂直方向,而主要是沿着载荷的方向。但对磨损的系统研究,只是在近30年来才逐渐引起人们的重视。特别是近10年来,工业技术的发展,以及表面分析工具的进一步完善,使得磨损研究取得较大的发展。

(1) 磨损的定义

磨损现象已为人们所熟悉,但要从磨损的定义解释清楚磨损过程的本质,却十分困难。

磨损是零件失效的一种形式,也是一个能量转换和耗散的过程。其特点是在固体摩擦时,接触表面层内的材料转换和损耗。

因此,我们把磨损定义为相互作用的固体表面在相对运动中,接触表面层内材料发生转移和损耗的过程。

(2) 磨损的分类

根据对磨损的认识,可把磨损分为六种基本类型:

① 粘着磨损:接触表面相互运动时,材料从一个表面脱落或转移到另一个表面而形成的磨损。

② 磨粒磨损:由于摩擦表面间的硬颗粒或硬突起,使材料产生脱落而形成的磨损。

③ 疲劳磨损:由于反复摩擦而引起表面疲劳,导致摩擦表面材料脱落而形成的磨损。

④ 腐蚀磨损:在摩擦过程中,由于固体界面上的材料与周围介质发生化学反应,导致材料损耗而形成的磨损。

⑤ 微动磨损:在两物体接触面间,由于振幅很小的相对振动引起的磨损。

典型的磨损过程,可以分为① 磨合阶段;② 稳定磨损阶段和③ 剧烈(事故)磨损阶段。

⑥ 冲蚀磨损:含有固体颗粒的流体介质冲刷固体表面,使表面造成材料损失的磨损。

(3) 磨损过程

典型的磨损过程,可以分为三个阶段(如图 4.5 所示):

① 磨合阶段 它又称跑合阶段,是磨损过程中的非均匀阶段。它在整个磨损过程中所占比例很小,其特征是初期磨损率很大,并随着磨合程度的改善而减少。

② 稳定磨损阶段 稳定磨损属于正常磨损阶段。摩擦副之间已相互“适应”,其磨损率为一常量。该阶段在整个磨损过程所占比例越大,表明设备寿命越长。

③ 剧烈(事故)磨损阶段 在稳定工作达到一定时间后,由于磨损量的积累,摩擦副之间的间隙增大,机械振动加剧,磨损率又开始上升。机件运行到这个时期,就需要修理,若再使用,就很容易造成事故,在短时间内造成零件迅速失效。通常,希望剧烈(事故)磨损阶段来得越晚越好。

对进入稳定磨损阶段的机件不要轻易拆卸,因为拆卸组装一次,又要重新磨合,造成机件加速磨损。

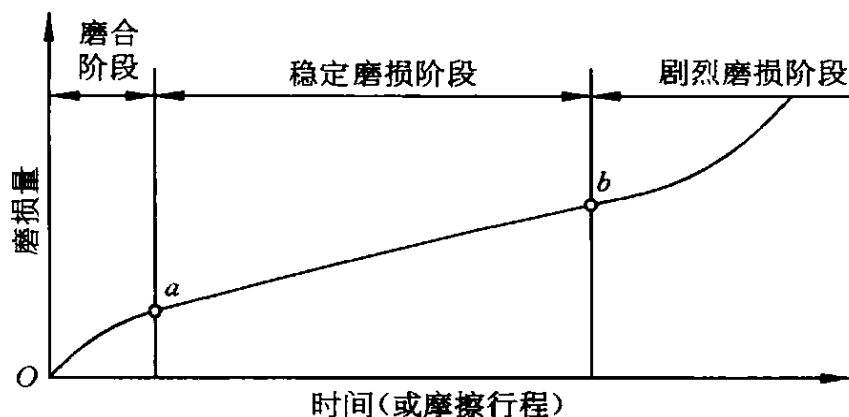


图 4.5 典型的磨损过程曲线

润滑是用一层极薄极薄的膜把两个做相对运动的表面隔开,以达到降低摩擦阻力,减少磨损的目的。

润 滑

润滑是用一层极薄极薄的膜把两个做相对运动的表面隔开,以达到降低摩擦阻力、减少磨损的目的。两摩擦表面所处的这种状态叫润滑状态,所形成的极薄极薄的膜叫做润滑膜。润滑膜可以是液体、气体或固体。根据润滑膜的成膜机理和特征,润滑状态可分为五种基本类型,如表 4.3 所列。

表 4.3 各种润滑状态的对比

润滑状态	典型厚度 / μm	润滑膜的形成方法	应用范围
流体动压 润滑	1~100	由摩擦表面的相互运动所产生的动压效应形成的流体润滑膜	中高速下的面接触摩擦副,如滑动轴承
流体静压 润滑	1~100	通过外界压力将流体送到摩擦表面而形成的润滑膜	所有速度下的面接触,如滑动轴承、导轨等
弹性流体 动压润滑	0.1~1.0	与流体动压润滑相同	中高速下的点接触摩擦副,如滚动轴承、齿轮等
边界润滑	$10^{-3} \sim 5 \times 10^{-2}$	摩擦表面通过摩擦化学反应而形成的润滑膜	低速度重载的摩擦副
干摩擦	$10^{-3} \sim 10^{-2}$		无润滑或自润滑的摩擦副

摩擦化学转移膜技术是利用摩擦过程中元素与摩擦表面生成一层具有减摩润滑作用的反应膜,以有效地减少材料磨损失效的一种润滑技术。

通过上面的介绍,我们知道润滑的目的就是为了减少两运动物体间的摩擦因数,那么在不同的润滑条件下的摩擦因数如何变化的呢?表 4.4 给出了各种润滑条件下的摩擦因数。

表 4.4 各种润滑条件下的摩擦因数

润滑状况		摩擦因数
流体动力润滑		0.001~0.005
滚动润滑	球	0.002
	柱	0.004
滑动润滑	干摩擦	0.15~0.40
	边界润滑	0.08~0.10
	混合润滑	0.02~0.08

4.2 认识摩擦化学

摩擦化学转移膜技术是表面工程技术中新的研究领域。该技术是利用摩擦过程中元素与摩擦表面发生摩擦化学反应,在摩擦表面生成一层具有减摩润滑作用的反应膜,以有效地减少材料磨损失效的一种润滑技术。随着近代表面分析技术的飞速发展和对材料表面磨损机理研究的深入进行,人们越来越多地关注化学因素对表面磨损的影响,特别是在表面相对运动过程中摩擦副金属表面与润滑剂的反应过程及其反应产物的特性,以及工况环境对摩擦产物的作用。摩

摩擦化学反应速度比热化学反应速度快几个数量级。

擦化学转移膜知识的积累,及其在表面工程中的广泛应用,使得摩擦化学转移膜技术引起了各方面的重视,从而进一步促进了边界润滑理论和摩擦化学表面技术的应用和发展。

原理和基本特征

摩擦化学是介于摩擦学和化学之间的一门学科。摩擦化学主要研究摩擦过程中,摩擦表面发生的化学变化。摩擦化学研究内容包括物质的物理化学状态、元素组成的变化、反应机理、影响反应的各种因素,以及这些化学变化跟摩擦、磨损和润滑的相互关系。那么,摩擦化学反应同我们通常所知的热化学反应相比较,具有哪些不同之处呢?

① 摩擦化学反应速度比热化学反应速度快几个数量级。热化学反应速度大体是温度每升高 10°C , 反应速度加快一倍;而摩擦化学反应则是摩擦速度提高一倍,反应速度提高几千倍。例如,未经机械处理的金属板产生黑色层需要 10^{17} 年,而在轧制钢材时,只需要几分钟就能生成。再比如,小孩玩的摔鞭炮,当你把摔炮放在一个地方时,摔炮不会爆炸而发出响声。但当你把摔炮离地面 $0.4\text{m}\sim 0.7\text{m}$ 时放手,摔炮触地即发生爆炸,发出你希望听到的声音。你知道这是为什么吗?这是因为摔炮在与地面接触时发生冲击摩擦,引起摩擦化学反应的缘故。

② 摩擦化学反应比热化学反应所需活化能小很多。那么什么是活化能呢?就是使普通的分子(即具有平均能量的分子)变为活化分子(即能量超过平均能量的分子)所需的最

发生摩擦化学反应所需要的活化能 E_1 比热化学所需要的活化能 E_2 小的多。

小能量就称为活化能,如图 4.6 所示。当作用物 A 变成生成物 C 时,必须经过一个吸收一定能量而达到活化状态 B 的过程,只有比反应物分子的平均能量 E_A 高于 E_1 (或 E_1 以上)的数值时,才能越过能峰,变成产物的分子。对于同一个反应,发生摩擦化学反应所需要的活化能 E_1 比热化学所需要的活化能 E_2 小的多。例如: $4\text{Fe}+3\text{O}_2\rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 的摩擦化学反应活化能只需 0.7kJ/mol ,而其热化学反应所需活化能为 54kJ/mol 。

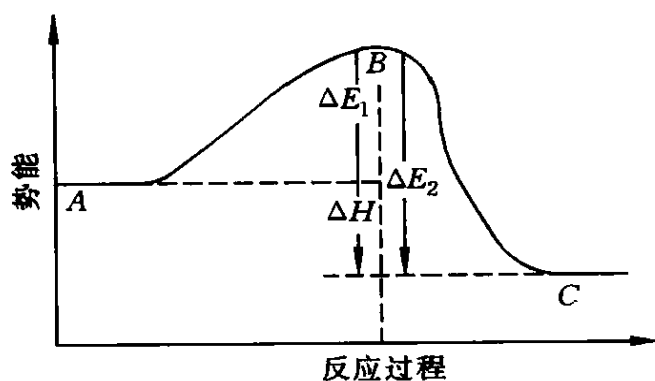
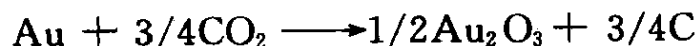


图 4.6 反应过程中的活化能

③ 由于摩擦而产生的局部高能状态以及新生金属表面的催化作用,使那些需高活化能的化学反应也可以发生,而热化学反应往往不能发生;如大家知道的,金首饰金光闪闪,很久很久不会变色,但是在摩擦下,你会看到金表面会很快变黑。这是为什么呢?这是因为在一般情况下,金在空气中不会发生热化学反应,而在摩擦情况下,金与空气中二氧化碳发生如下反应:



摩擦化学反应是不可逆的,而一般的热化学反应是可逆的。

④ 摩擦化学反应与热化学反应的平衡常数很不相同。如:在温度为 298K 时,碳酸锂分解生成 CO_2 ,热化学反应下平衡常数为 10^{-26} ,而在摩擦化学反应下则为 10^5 。

⑤ 摩擦化学反应是不可逆的,而一般的热化学反应是可逆的。在一定条件下,一个反应即可按反应方程式从左向右进行,也可以从右向左进行,这种反应就叫可逆反应。如



摩擦化学转移膜

(1) 转移膜的形成与分类

转移膜是由润滑剂中的活性组分在固体表面上形成吸附膜或化学反应膜组成。转移膜的存在,可以降低摩擦和减小磨损。

在介绍转移膜前,大家不妨做一个简单的实验。拿一块铁板,用砂纸打磨掉锈斑和油污,把猪油(或其他动物油)以不同方法涂抹在铁板上,然后用水清洗铁板表面,看看有什么现象发生:

一是用手轻轻涂抹猪油在铁板上,使铁板上有一层均匀的膜。

二是用手将猪油涂抹在铁板上,再用一块光滑的木板用力摩擦,使铁板表面温度有一定提高。

三是用手将猪油涂抹在铁板上,再用一块光滑的铁板用

摩擦化学转移膜可分为物理吸附膜、化学吸附膜、氧化膜和化学反应膜。

力摩擦,使铁板表面温度升高较多。

你也许会发现,第一种方法,铁板上的猪油很容易清洗掉,第二种方法次之,而第三种方法则难以清洗掉。这是为什么呢?这是因为三种不同的方法在铁板表面上生成了不同类型的转移膜。

转移膜的种类很多,概括起来,可以分成以下四种类型:

① 物理吸附膜

在低载低速运行状况下,当润滑剂中的极性分子靠分子间的范德华氏表面力吸附在表面时,就产生物理吸附,如实验的第一种情况。物理吸附的模型如图 4.7 所示。物理吸附膜主要靠分子间作用力起作用,因而键合能弱。物理吸附膜一般对温度很敏感。温度升高,可以引起吸附膜的解析,重新排列,甚至熔化。

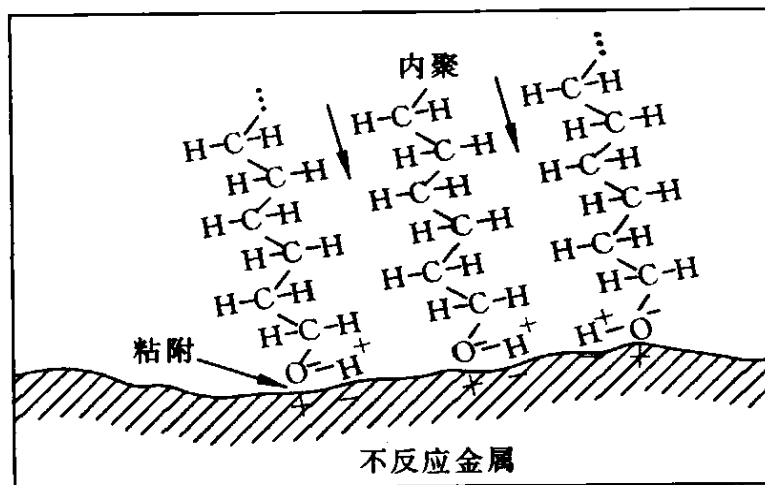


图 4.7 物理吸附示意图

② 化学吸附膜

化学吸附膜往往是先形成物理吸附,然后在界面发生

化学吸附膜往往是先形成物理吸附,然后在界面发生吸附反应而转变成化学吸附膜,主要靠化学键与固体表面起作用,因而它比物理吸附具有更强的结合能。

吸附反应而转变成化学吸附膜,如实验的第二种情况。化学吸附膜主要靠化学键与固体表面起作用,因而它比物理吸附具有更强的结合能。例如硬脂酸与氧化铁相互作用生成硬脂酸铁皂膜,如实验的第二种情况,如图 4.8 所示。这种皂膜不仅具有理想的剪切性能,也比原来的硬脂酸具有较高的熔点(硬脂酸的熔点为 69°C ,而硬脂酸铁皂膜可达 120°C)。这种化学吸附膜适用于中等载荷和中等速度的工况条件。

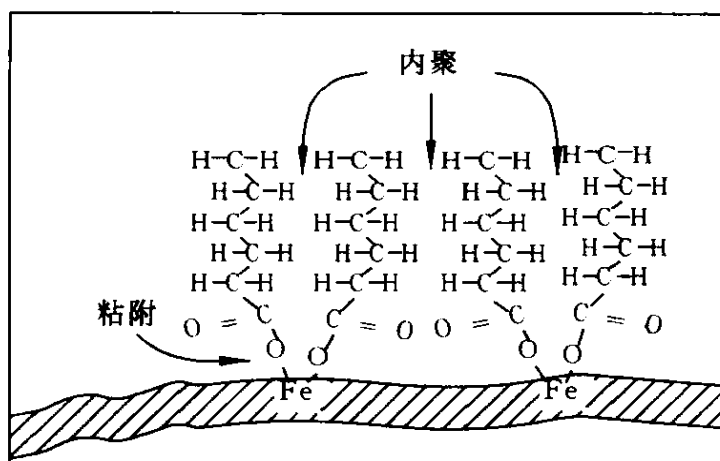


图 4.8 化学吸附示意图

③ 氧化膜

氧化膜是指金属与任何含氧气氛相接触,特别是无润滑油的情况下,极易生成的一种表面膜(如图 4.9),这种表面膜具有化学吸附膜的性质。氧化膜的形成过程是先发生氧的物理吸附,然后在界面发生吸附反应,而转换成化学吸附,最后在氧原子与金属之间发生化学反应,生成氧化膜。

氧化膜是先发生氧的物理吸附，在界面发生吸附反应，转换成化学吸附，最后发生化学反应。

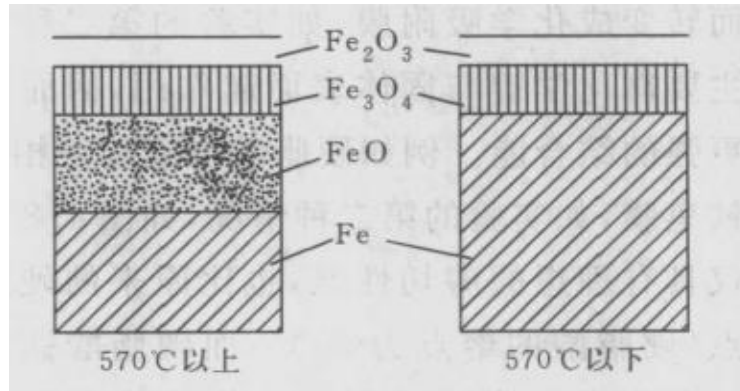


图 4.9 氧化膜示意图

④ 化学反应膜

化学反应膜一般指的是金属表面与润滑油中的添加剂（有时也包括气体介质）相互作用产生的表面膜。因为这种表面膜主要是在边界润滑状态下形成的，故又称为边界润滑膜，它的形成过程一般是在高温条件下，从添加剂中分解出活性元素，跟金属表面发生化学反应产生的。图 4.10 为硫与铁形成 FeS 化学反应膜的示意图。这种表面膜与基体结合强度很高，比化学吸附膜具有更大的稳定性。这种反应膜适用于高载荷、高速度的“极压”条件。

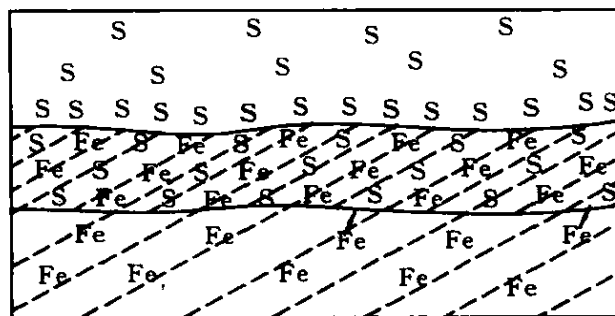


图 4.10 化学反应膜示意图

决定摩擦化学转移膜特性的两个最重要的物理性能是其熔点和剪切强度。熔点所以重要是因为只有转移膜处于固态,才能有效地防止微凸体的接触损伤。

(2) 摩擦化学转移膜的特点

决定摩擦化学转移膜特性的两个最重要的物理性能是其熔点和剪切强度。熔点所以重要是因为只有转移膜处于固态,才能有效地防止微凸体的接触损伤,如果变成液态,将使摩擦磨损迅速上升。物理吸附膜只适用于低温条件,化学吸附膜可以适用于中温条件,化学反应膜能用于高温。这就是由于它们的熔点所决定的。

4.3 理解摩擦化学转移膜技术

润滑状态有五种基本类型,其中,在边界润滑状态下,零件的磨损最为严重,而摩擦化学转移膜技术在这种状态下也最为有效。摩擦化学转移膜技术就是利用添加剂在摩擦过程中与金属表面发生摩擦化学反应,生成摩擦化学转移膜,以达到抗磨损减摩擦,从而保护零件的目的。但由于添加剂的种类、活性不同,所生成的摩擦化学转移膜的性能亦不同。下面简述一些常见添加剂的摩擦化学转移膜的性能、机理以及应用。

含硫添加剂的作用

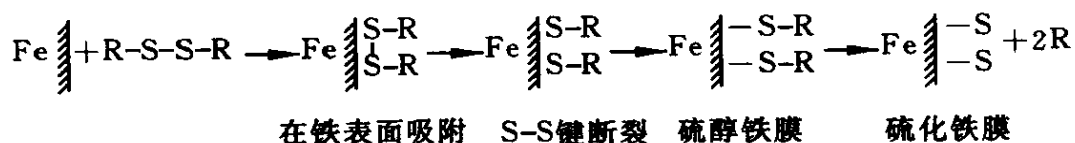
汽车,是当今社会最普遍使用的交通运输工具。如果你让汽车驾驶员打开齿轮箱后盖,你会立即闻到一种臭味,这种臭味从何而来呢?为什么要用这种具有臭味的化合物呢?大家也许知道,汽车在运输过程中,主要靠齿轮传递能量。齿轮

硫系添加剂在摩擦表面生成的摩擦化学转移膜具有良好的抗高压性能,其抗高压性能同它本身的化学结构有密切的关系。

在运转过程中,齿轮与齿轮接触面上要承受很大的压力,从而使齿轮表面容易拉伤而损坏。为了保护齿轮表面,延长齿轮的使用寿命,人们利用润滑原理来降低摩擦,减少磨损。早期人们采用粘度很大的润滑油作为润滑剂,但随着汽车工业的迅速发展,齿轮表面承受的压力越来越大,所以人们在润滑油中加入了多种功能添加剂。这些功能添加剂在齿轮运转过程中,由于齿轮间的摩擦作用而与齿轮表面发生摩擦化学反应,在齿轮表面生成一层很薄的保护膜从而使齿轮的使用寿命延长。齿轮油中的臭味就是由功能添加剂中的一种含硫添加剂(叫硫化烯烃的化合物)发出的。那么,为什么要用这种具有臭味的添加剂呢?这是因为,硫系添加剂在摩擦表面生成的摩擦化学转移膜具有良好的抗高压性能,其抗高压性能同它本身的化学结构有密切的关系。硫系添加剂必须在有空(氧)气存在的条件下,才能发挥有效作用。

含硫添加剂主要包括硫化动植物油、硫化烯烃、硫代酯、多硫化物等。硫化烯烃是目前应用最广泛的硫系添加剂,其分子式为 $C_8H_{18}S_3$,是将异丁烯与单氯化硫 S_2Cl_2 硫化,再用 Na_2S 脱氯,硫化,最后经碱精制,得到含硫 42%~45%的产品。该产品具有稳定性高、油溶性好、腐蚀性小、极压性能优越等特点。

硫化烯烃在摩擦表面上与铁的作用如下:



含磷添加剂同接触表面发生摩擦化学反应,使接触表面具有优良的耐磨性能。

含硫添加剂生成的硫化铁摩擦化学转移膜只有跟氧化铁膜共存时,才有良好效果。一般认为,硫化铁摩擦化学转移膜厚度在 $0.15\mu\text{m}$ 左右才有效,此时摩擦因数在 0.50 左右。

含硫添加剂在摩擦表面生成的硫化铁摩擦化学转移膜,由于其抗剪切强度大,因此摩擦因数较高。但其水解安定性好,熔点高,其润滑作用一直能持续到 800°C 。

含硫添加剂主要用来提高接触表面的承受压力极限和减少接触表面的摩擦因数,广泛应用于车辆齿轮油、工业齿轮油和金属加工液中。

含磷添加剂的作用

在汽车齿轮油中加入含硫添加剂后,含硫添加剂在齿轮运转过程中,跟齿轮表面发生摩擦化学反应,在齿轮表面生成硫化铁转移膜,有效地防止了齿轮表面的磨损和拉伤。但是,由于硫化铁摩擦化学转移膜的摩擦因数较高,达 0.5 左右,这不利于节约能源,降低能耗,所以,通过人们的不懈努力,在研究中发现,一些含磷添加剂不仅能有效地降低接触表面的摩擦因数,而且当这些含磷添加剂与硫化烯烃一起使用时,能有效地提高硫化烯烃的抗高压能力,降低接触表面间的摩擦因数。同时,由于含磷添加剂同接触表面发生摩擦化学反应,在接触表面生成无机磷化合物转移膜,使接触表面具有优良的耐磨性能。也就是说,含磷添加剂与硫化烯烃复合使用,会产生协同效应,即 $1+1>2$ 的效应。汽车齿轮

硫磷型添加剂具有较好的抗压抗磨性能。

油的发展史表明,新型含磷添加剂的研制以及添加剂复合技术的提高,是配制高级齿轮油的关键技术。所以,世界各国的科研人员都在不断研制新型含磷添加剂。目前,应用于润滑油中的含磷添加剂有很多种。按照含磷添加剂的化学结构可以分为亚磷酸酯、磷酸酯、硫代磷酸酯、硫代磷酸的金属盐、磷酸酯或硫代磷酸酯的含氮衍生物等。按照含磷添加剂所含有效活性元素,可分为磷型、磷氮型和硫磷氮型。磷型抗压抗磨添加剂的典型代表是磷酸三甲酚酯和二烷基亚磷酸酯。硫磷型添加剂具有较好的抗压抗磨性能,按其化学结构进一步可分为下列几类:

(1) 二烷基二硫代磷酸复酯胺盐。这类添加剂具有较好的热安定性,对铜腐蚀小,能极大地提高油品的承载能力。

(2) 二烷基二硫代磷酸酰胺。这类添加剂是一类多效润滑油添加剂,具有良好的抗擦伤性和较好的热氧化安定性、抗腐蚀性等。

(3) 二烷基二硫代磷酸胺盐。这类添加剂具有良好的承载能力,优异的抗磨、抗腐蚀、抗氧化、防锈等性能。

磷氮型润滑油添加剂具有承载能力高,复合使用性能好,多效性能和润滑性能好,生产工艺简单,工业三废少等优点,具有广阔的应用前景。

通过对磷酸酯和胺化学结构的研究发现,制备磷氮型添加剂时,磷酸酯和胺具有下述规律:

(1) 短链的二烷基磷酸酯与长链的胺,具有良好的耐磨性能和优异的承载能力;

(2) 长链的二烷基磷酸酯和长链胺,具有差的耐磨性能

含磷添加剂的作用机理是在摩擦表面生成磷酸盐反应膜。

和承载能力；

(3) 长链的二烷基亚磷酸酯和短链的体积大的胺, 具有极好的承载能力。

早在 20 世纪 40 年代, 人们在研制含磷添加剂的同时, 就开始研究含磷添加剂的作用机理, 最早有人提出含磷添加剂在摩擦表面形成铁和金属磷化物的共晶层, 即所谓“化学抛光”。随着现代表面分析技术的发展, 许多学者研究了摩擦化学反应膜的元素组成、化学价态和结构, 提出含磷添加剂在摩擦表面生成磷酸盐反应膜; 也有人认为在摩擦表面生

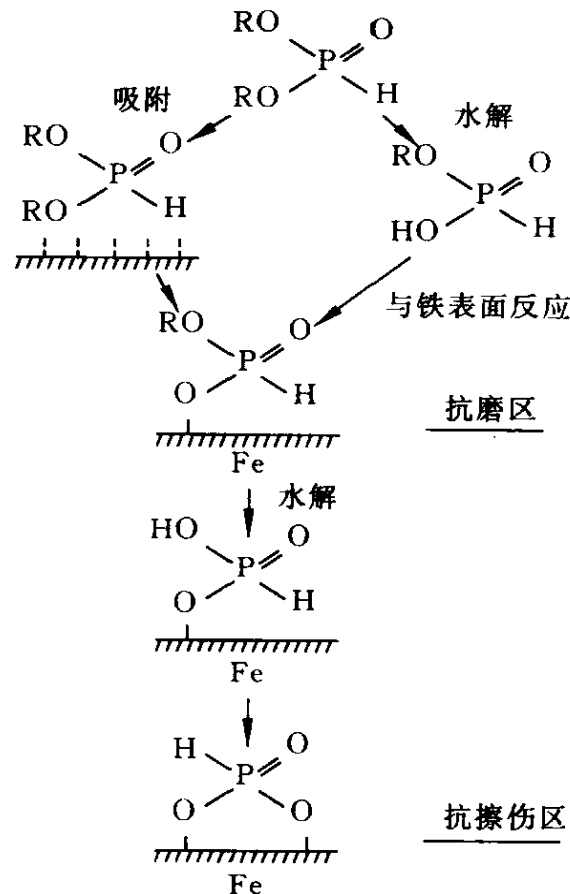


图 4.11 二烷基亚磷酸酯作用机理简图

含硼添加剂就是一种既具有优异的摩擦学性能,又对环境友好的节能型润滑油添加剂。

成 FePO_4 和 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的混合反应膜。目前,普遍的观点是在各种润滑条件下,含磷添加剂在摩擦表面确实形成了磷酸盐。图 4.11 是二烷基亚磷酸酯作用机理简图。

目前,就润滑油添加剂的用量而言,最大的市场是汽油机油和柴油机油添加剂。其中包括抗氧剂、摩擦改性剂、无灰清净分散剂、降凝剂和抗磨剂。磷系添加剂主要作为抗磨剂和摩擦改进剂,广泛用于汽车内燃机油、液压油、齿轮油、金属加工液、润滑脂等油品中。目前,二烷基二硫代磷酸锌(ZDDP)是应用最广的内燃机油多效添加剂,兼有抗氧、抗腐和抗磨作用,能有效地防止凸轮-挺杆、缸套-活塞环等摩擦副的擦伤和磨损。

含硼添加剂的作用

通过上面的简单介绍,我们知道,在高级的汽车齿轮油中加入了含硫和含磷的添加剂,但是,含硫添加剂有难闻的臭味,而含磷添加剂对环境不友好,所以,人们在不断改善含硫添加剂和含磷添加剂的摩擦学性能的同时,还在努力研究既具有优异的摩擦学性能,又对环境友好的润滑油添加剂。含硼添加剂就是一种既具有优异的摩擦学性能,又对环境友好的节能型润滑油添加剂。

含硼添加剂主要分为二类:无机硼酸盐和有机硼酸酯。美国 Chevron 公司在 20 世纪 70 年代初研制和开发了胶体硼酸钾添加剂 OLOA-9750,90 年代初,又推出了改进后的胶体硼酸钾添加剂。这类添加剂不仅具有极好的承载能力和

含硼添加剂不仅具有极好的承载能力和抗磨减摩性能,而且具有很好的热氧化安定性能。

抗磨减摩性能,而且具有很好的热氧化安定性能。它在高温下对铜无腐蚀,对钢铁具有良好的防锈性能,同时还具有很好的密封适应性。有机硼酸酯作为润滑油添加剂已有大量的研究,它具有良好的抗磨减摩性能,不腐蚀金属,无毒无臭,但其热氧化安定性明显不如无机硼酸盐。

无机硼酸盐润滑油添加剂的突出特点是具有很强的承载能力,良好的抗磨性能,以及特殊的油运动粘度跟摩擦学性能的关系。一般的润滑油添加剂的承载能力和耐磨性能随着基础油的运动粘度的增加而改善;而无机硼酸盐润滑油添加剂在低运动粘度下有较高的极压性,且随润滑油运动粘度的降低而改善。这有利于通过降低润滑油运动粘度来节约能源,降低能耗。

无机硼酸盐添加剂具有优异的摩擦学性能,但是,由于无机硼酸盐添加剂的重量百分比比较大,不易在润滑油中悬浮,所以硼酸盐添加剂在润滑油中的稳定性差。另外,由于硼酸盐在水中易水解,所以硼酸盐添加剂的水解安定性较差。为了克服硼酸盐润滑油添加剂的上述缺点,最近人们对无机硼酸盐润滑油添加剂进行了表面化学处理。图 4.12 给出了表面处理的硼酸盐润滑油添加剂的形貌。它的形状呈圆球状,粒径大都小于 $0.50\mu\text{m}$ 。它的结构

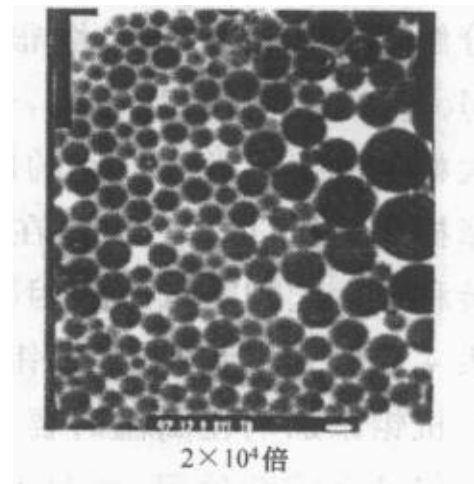


图 4.12 表面修饰的硼酸盐润滑油添加剂的形貌

人们积极研究具有减摩性能的减摩添加剂,目的是减少边界润滑系统的摩擦,以便节约能源。

呈无定形或非晶形。这种表面处理的硼酸盐润滑油添加剂不仅具有优异的摩擦学性能,而且具有良好抗氧化性能和防腐防锈性能,其抗水性能和储存稳定性亦得到了改善。

有机金属化合物的作用

随着社会的进步,人们在越来越重视环境保护的同时,也越来越关注能源的节约。近年来,人们积极研究具有减摩性能的减摩添加剂,目的是减少边界润滑系统的摩擦,以便节约能源。有机钼化合物不仅具有优异的减摩性能,而且还具有良好的抗磨性能、承载能力,以及抗氧化性能,属于多功能型的润滑油添加剂。典型的有机钼化物是二硫代氨基甲酸钼(简称 MoDTC)和二硫代磷酸钼(简称 MoDTP)。MoDTC 和 MoDTP 可用作发动机润滑油的减摩节能添加剂或润滑脂以及金属加工油的抗磨、抗氧添加剂。MoDTC 的分解温度高,热安定性很好。MoDTC 的分解生成物有 MoS_2 、 CS_2 、硫化氢、硫醇,也有 MoO 。MoDTC 在高温下可大幅度改善接触表面间的摩擦因数。由于有机钼化合物在摩擦表面通过摩擦反应,在金属表面生成 MoS_2 的摩擦化学转移膜而起到降低摩擦因数的效果,故可抑制油的温升,如表 4.5 所列。此外,有机钼添加剂有突出的高温功能效果。有机钼添加剂在高温时要比其他的减摩添加剂效果好。它不仅具有减摩效果,而且具有良好的抗氧化性能和承载能力,是一类性能优良的多功能型添加剂。

目前,对有机钼添加剂的减摩机理认识不一致。国内学者研究认为,有机钼添加剂与摩擦表面发生摩擦化学反应,生成 MoS_2 的转移膜。

表 4.5 有机钼添加剂的摩擦学性能试验结果

添加剂	Mo 浓度/ 10^{-6}	磨斑直径/mm	上升温度/ $^{\circ}\text{C}$
MoDTP	300	0.452	15
基础油		0.670	42

目前,对有机钼添加剂的减摩机理认识不一致。T. Sakurai 认为,添加剂与表面微突体凸峰反应,其反应产物集聚到表面微观凹谷中,从而使表面光滑。含钼添加剂可以在表面生成铁与钼的低熔点共熔合金,使金属易发生塑性变形,从而使表面光滑。也有人认为,在摩擦过程中形成了以 MoS_2 为主的摩擦化学转移膜。目前,国内学者研究认为,有机钼添加剂的减摩机理主要是,在摩擦过程中,它与摩擦表面发生摩擦化学反应,生成 MoS_2 的转移膜。由于 MoS_2 具有层状晶体结构,使接触表面在 MoS_2 层状间相对运动时,其剪切强度低,从而使摩擦因数显著降低。

摩擦化学反应膜技术的发展

以上讲述了目前常用的摩擦化学转移膜技术,但它未来的发展趋势如何?摩擦化学转移膜技术在未来的发展将主要集中在下列几个方面:

① 新型润滑油添加剂的设计与制备。由于现代工业润滑工况变得越来越苛刻和节能环保的要求越来越高,含活性元素 S、P、Cl 等添加剂显示出了严重的局限性,因此设计与研制新一代具有优良的耐高温性能、极压抗磨性能,良好的

摩擦化学反应膜技术的发展有四个方向。

抗热氧化性能,以及少(无)污染、可在特殊工况下使用的润滑油添加剂,是添加剂摩擦化学最重要的任务,特别是对具有上述性能的不可耗润滑油添加剂的研制。

② 深入而系统地研究添加剂分子结构、化学活性和添加量等因素对多组分添加剂复配体系的摩擦化学机制,特别是设计和应用原位摩擦学试验与表面分析联用技术,原位分析各种摩擦化学反应膜的元素组成,化学状态和结构,化学、物理和机械性能,力求在分子水平上对摩擦化学反应膜有所认识,为新一代润滑油添加剂的设计和研制提供科学理论依据。

③ 研究润滑油添加剂之间及其与不同材料的摩擦副(如铝摩擦副、表面改性层、润滑涂层等)的协同效应以及摩擦化学机制;探索添加剂间,以及不同摩擦副与添加剂的最佳匹配,开拓最有效的节能新技术。

④ 深入研究添加剂摩擦化学的动力学反应,丰富和发展添加剂摩擦化学的基础理论,为添加剂的设计和應用提供科学理论依据。

4.4 应用摩擦化学转移膜技术

通过上面的介绍,对摩擦化学转移膜有了初步的认识。但是,我们的目的是应用摩擦化学转移膜技术,减少机械设备的摩擦磨损,节约能源,降低能耗。正确而有效应用摩擦化学转移膜技术的关键是添加剂的正确选用、合理加入。可以说,正确选用作为现代高级润滑油的精髓的添加剂,并充分利用

正确而有效的应用摩擦化学转移膜技术的关键是添加剂的正确选用、合理加入。

摩擦化学转移膜技术,是提高机械设备润滑水平的重要保证。

表 4.6 给出了一些常用添加剂的性能及其主要用途。

表 4.6 常用添加剂种类、名称、性能及用途

种类	添加剂名称	作用效果及用途
摩擦改进剂	(1) 油溶性型 二硫氨基甲酸钼 (MoDTC) 二硫磷酸钼(MoDTP) 琥酰亚胺 (2) 非油溶性型 胶体二硫化钼 胶体石墨 硼酸盐 聚四氟乙烯	(1) 在金属表面上形成强韧的吸附膜,摩擦减少到 10%~20%,磨损减少到 0.005%。适用于边界润滑领域的降低摩擦和磨损;有机钼化物加入工业齿轮油中节电 3.7%。 (2) 在高温、高载荷条件下,降低磨损,防止表面擦伤,与金属表面反应,可生成不溶于油的表面膜。 (3) 硼酸盐最好用平均直径 0.1 μ m 左右的,含硼酸盐的齿轮油可以节约燃油 3.5%左右,并使运转温度下降 6 $^{\circ}$ C~30 $^{\circ}$ C。
油性剂	(1) 脂肪酸类 (2) 醇、酯皂、胺类 (3) 二酯基二硫酸酯	(1) 一般温度下在金属表面上形成吸附膜,但温度超过转移点(一般 100 $^{\circ}$ C 左右)时油膜即脱附或破坏。 (2) 二羟基羧酸摩擦化学反应生成酯在摩擦面上具有良好的减摩作用。 (3) 含硫系油性剂耐温较高。 (4) 对改善边界润滑领域的润滑,对降低摩擦和磨损及防烧结有效。
抗磨极压剂	(1) 硫系添加剂 (2) 磷系添加剂 (3) 硼系添加剂 (4) 有机金属系	(1) 和金属表面起摩擦化学反应,生成极压润滑膜,以抗高温、高负荷磨损及冲击性磨损。一般在一定温度以上才起作用,可防止磨损或烧结。 (2) 磷在金属表面上形成磷酸铁膜,在高温下起抗化学摩擦、磨损作用,可获得抗化学疲劳和延长材料寿命的效果。 (3) 硫系的硫酸铁膜,在与脂肪酸共存时,可增强耐磨作用。 (4) 几种极压剂复合用,比单独用的效果好。

5

多姿多彩的气相沉积技术

当您走进大饭店时,那金碧辉煌的金色柱子一定会令你赞叹;当您踏入饭店的餐厅,您一定会觉得您手中和眼前的精美餐具赏心悦目;当您推开您的房间门,手握那亮丽把手,您一定会感到心情畅快。可是回忆这美丽的感觉时,您是否觉得这么多豪华的东西是不是太昂贵了,其实不然,这些都是采用各种气相沉积的方法获得的,通过气相沉积技术人们可以获得各种多姿多彩的颜色,使许多本来面目一般的丑小鸭变成美丽的白天鹅。

气相沉积技术根据原理不同又可分为物理气相沉积和化学气相沉积技术,主要

真空蒸发镀膜是在真空环境中把镀膜材料加热熔化后蒸发(或升华),使大量原子、分子离开熔体表面,凝结在被镀工件表面上来形成镀膜的。

包括真空蒸发镀膜、溅射镀膜、离子镀膜、化学气相沉积、等离子体化学气相沉积等多种方法。这类真空镀膜是一种干式镀膜,它跟电镀和化学镀等湿式镀膜相比,具有膜不受污染,纯度高,膜材与基材选择广泛,可制备各种不同功能性薄膜,节省材料,不污染环境等特点。由于真空镀膜的应用范围极广,与高新科学技术密不可分,因而近年来发展十分迅速。下面我们介绍几种真空气相沉积方法。

5.1 “热气腾腾”的真空蒸发镀膜

牛顿由苹果落地萌发了创立万有引力理论的灵感,当你沐浴在热气腾腾的浴盆中,看着蒸汽凝结在房顶后,能否萌发出将金属材料加热蒸发进行镀膜的想法呢?蒸发镀膜的初始原理就这么简单,蒸发镀膜技术后来不断发展完善并扩展出溅射镀膜和离子镀膜等。由于它们在沉积的过程中,主要是利用镀料的原子蒸发、溅射等物理的过程形成膜层,故统称为物理气相沉积(PVD)。

基本原理

真空蒸发镀膜是在真空环境中把镀膜材料加热熔化后蒸发(或升华),使大量原子、分子离开熔体表面,凝结在被镀工件表面上来形成镀膜的。为了提高蒸发原子与工件的附着力,常常对工件适当加热。

我们知道,在大气之中,虽然材料可以蒸发,但是需要加

真空蒸发蒸镀常用的真空度为 $1 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。

热到很高的温度,即材料的熔点之上,而且空气中有很多看不见的气体分子和细微粒,这使蒸发的材料的原子、分子运动受到很大的影响,也很难保证得到纯净的膜层。而在真空条件下材料的蒸发比在常压下容易得多,所需的蒸发温度大幅度下降。例如铝,在正常情况下(0.1MPa)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 就可以大量蒸发。大多数金属是先达到熔点后从液相中蒸发,某些材料如铁、镉、锌、铬、硅等可以从固态升华到气态。真空蒸发蒸镀常用的真空度为 $1 \times 10^{-2} \text{Pa} \sim 2 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 。真空度如果不高,镀膜材料会受到残余气体的污染,蒸发原子、分子在向工件沉积过程中,将与残余气体分子频繁碰撞冷却,在空间凝聚成小的团粒落到工件及真空室壁,尤其是动能小的粒子将使镀膜组织松散,表面粗糙。

膜材在气化过程中所需要的热量随温度的升高而逐渐减少。气化热的作用主要用来克服膜材原子间的吸引力使其逸出,并赋予逸出原子一定的动能。

单一金属蒸发制膜比较容易,蒸发合金材料时就会出现某些成分的部分分离(即分馏),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汽压的比值。这时候需要采取一些特殊的措施,才能得到所需要的理想膜层,如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。前者是将几种元素放在各自的蒸发源中,然后独立地控制各个蒸发源的蒸发,设法使到达基片上的各种原子与所需镀膜组成相对应;后者则是将合金做成粉末或者细的颗粒,放入能保持高温的加热器和坩埚之类的蒸发源中,使合

在真空条件下一般都要求在 $1000^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行蒸发, 必须根据材料的熔点不同采用不同的加热方式。

金颗粒一层一层在一瞬间完全蒸发。

形式多样的蒸发源

金属材料如果能像水蒸气一样蒸发, 则需要很高的温度。在真空条件下一般都要求在 $1000^{\circ}\text{C} \sim 2000^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行蒸发, 必须根据材料的熔点不同采用不同的加热方式。目前对低熔点膜材多采用电阻加热蒸发, 金、银、铜、铝、氧化锡等较低熔点金属或化合物等可以用钨、钼、钽等难熔金属制成蒸发源进行加热蒸发。根据镀材形状等不同, 难熔的发热源可以由丝材和箔材制成多种形状, 有的像发夹, 有的像锥形, 有的像螺旋, 有的像小船, 形式各异。图 5.1 所示的是其中几种典型的形状。

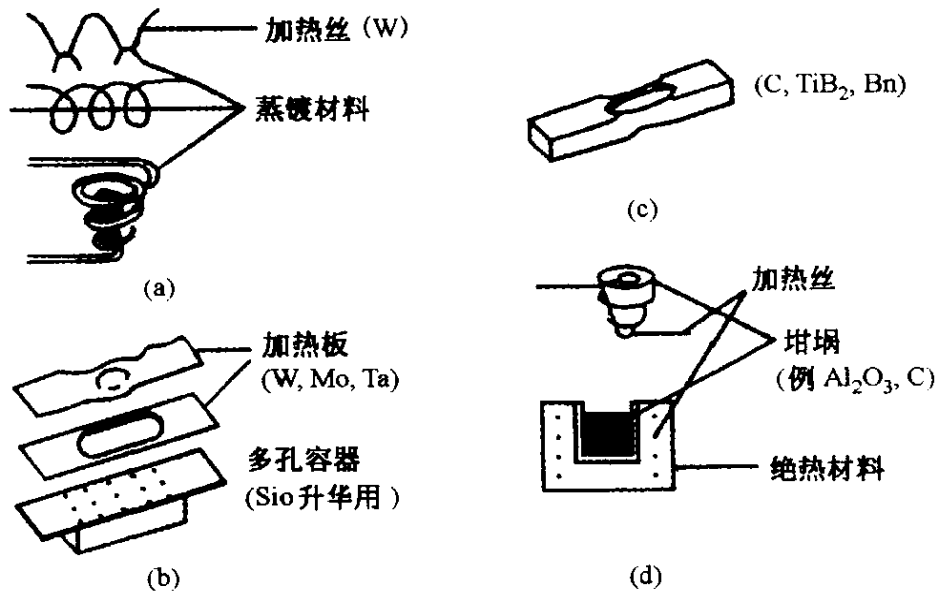


图 5.1 蒸发源的几种典型的形状

要使高熔点的金属蒸发需要选用能量密度高的电子束、电弧、激光束、高频感应等加热做蒸发源。

铝、铁、镍、钴、钛等高温时会与钨、钼等形成合金，一旦形成合金，不但铝等难以蒸发，钨丝、钨舟等将很快烧断。目前多采用导电氮化硼制成的蒸发舟来蒸发铝等材料。

钨、钼、钽的熔点分别为 3380°C 、 2580°C 、 3000°C ，要使这些高熔点的金属蒸发可不那么容易，它需要选用能量密度高的电子束、电弧、激光束、高频感应等加热做蒸发源。下面我们简单介绍一下电子束的产生及加热过程。发射电子束的电子枪类型较多，有直射枪、环形枪和 e 型枪。图 5.2 是 e 型枪的工作原理图。之所以我们称它为 e 型枪，是因为阴极灯丝加热后发射出具有 0.3eV 初始动能的热电子，这些热电子在电场力的约束下不但会聚成束状，而且会在磁场的作用下偏转。引出的电子能量可提高到 1 万 eV，在偏转磁场作用下偏转 270° 之后射到坩埚内的膜材表面上，其轨迹形同一个放大的英文字母“e”，轰击膜材使其加热蒸发。由于是直接材料表面进行加热，所以采取这种方法加热效率高，而且可以避免坩埚材料混入蒸发材料。但是，在加工中应注意使电子束对准加热材料。

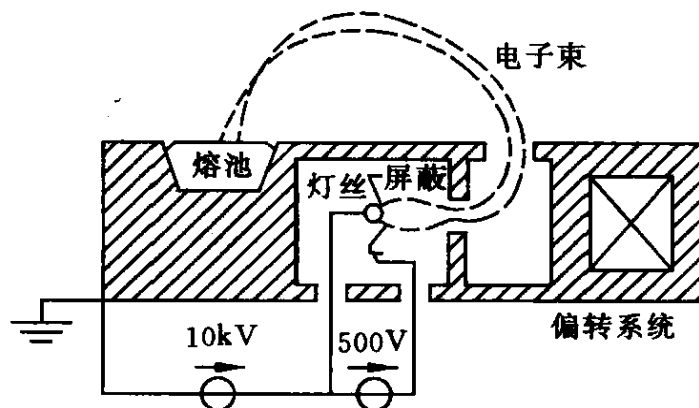


图 5.2 e 型枪的工作原理

蒸发镀膜是真空镀膜技术中发展最早、应用最广的一种，其设备简单，价格便宜，工艺容易掌握，可进行大规模生产，所以其应用也十分广泛。

应用及发展

蒸发镀膜是真空镀膜技术中发展最早、应用最广的一种，其设备简单，价格便宜，工艺容易掌握，可进行大规模生产，所以其应用也十分广泛。其实我们每天都在和蒸镀技术的成果打交道。清晨起床，当您面对镜子梳洗打扮时，您可知道，这玻璃背面是采用蒸发镀膜的方法镀制的一层铝。以前人们采用的是在玻璃表面涂银的方法，昂贵又浪费，现在采用蒸发镀膜的方法，以铝代替银，大量节约了贵重的金属，这一技术已得到大面积的推广。白天，我们可能觉得腹中空空，于是我们买来各种小食品，岂知这许多的食品就是装在用蒸镀制作的防紫外线照射的食品软包装袋里。图 5.3 所示为一种直射式电子枪蒸发的卷筒式镀膜装置。蒸发镀膜不仅可以制造这种软包装袋，而且也可以制作小体积的电容

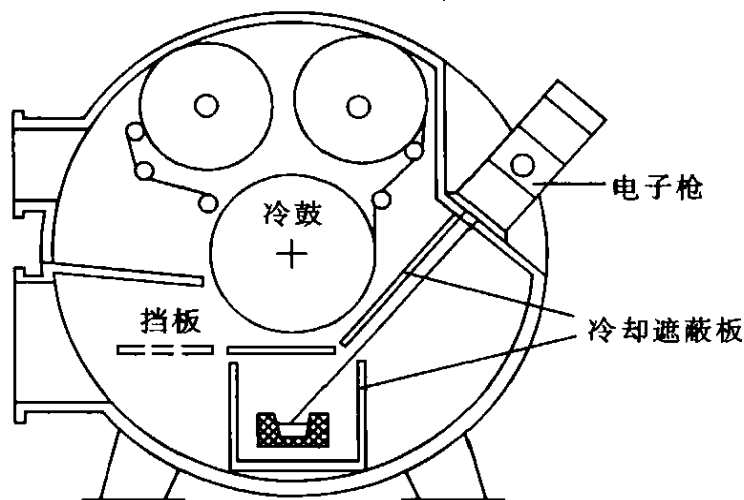


图 5.3 卷筒式蒸发镀膜装置

晚上,当我们躺在床上,欣赏着录音机中美妙的音乐时,您会想到您所用的磁带可能就是用电子束蒸镀的钴和钴镍磁性薄膜作为记录介质的吗?

器,还可经阳极氧化着色后成为色彩鲜艳的装饰膜。据统计,单是这方面的用途,全世界每年的总产量已达到1000万 m^2 。晚上,当我们躺在床上,欣赏着录音机中美妙的音乐时,您会想到您所用的磁带可能就是用电子束蒸镀的钴和钴镍磁性薄膜作为记录介质的吗?

另外在机械工业中,通过在燃气轮机上镀制 MCrAlY 合金薄膜,可以改善叶片的抗高温腐蚀性能,同样也可以镀制低热导的热障涂层,以降低叶片表面的温度。利用真空蒸发的方法,目前不仅可以镀各种单金属膜,而且可以镀大部分化合物膜。这一技术已广泛应用于机械、光学、塑料及核工业中。

5.2 一石激起千层浪——溅射镀膜

当我们漫步在都市街头,两边高楼鳞次栉比,现代化的玻璃幕墙比比皆是(见图 5.4),令你眼花缭乱,目不暇接,但您可知道这么多的玻璃有什么用途,又是怎么做成的吗?下面听我给您细细道来。幕墙玻璃只是一种俗称,其正式名称叫热反射玻璃或阳光控制镀膜玻璃。它的基本功能是:使阳光中的可见光部分通过,而红外和远红外部分被反射。建筑物中的热能传递主要通过墙体和窗口,阳光中的可见光部分对室内采光是必需的,但红外部分只能使室内温度升高。在采用整体空调的高层建筑中,采用热反射玻璃幕墙,可使空调能量消耗至少节约 1/3 以上。同时,玻璃幕墙色调鲜艳,美化建筑外形,所以目前建筑物外装修采用幕墙玻璃已成为

在采用整体空调的高层建筑中,采用热反射玻璃幕墙,可使空调能量消耗至少节约 1/3 以上。幕墙玻璃的生产采用的就是溅射镀膜工艺的一种。

高层建筑造型设计的重要方向。幕墙玻璃的生产采用的就是溅射镀膜工艺的一种。下面我们就简单介绍一下溅射镀膜技术。



图 5.4 都市街景中的玻璃幕墙

溅射现象

将一块石头扔入水中,将会溅起一片水花,同时水面会打破平静,石头也会沉入水底,那么用带有一定动能的离子轰击材料表面会产生什么现象呢?如图 5.5 所示,当离子轰击表面时,现象要比石头投向水面复杂得多,会产生许多有趣的现象,如通过非弹性碰撞,材料表面会发射出二次电子和光子,有的入射粒子被反弹。入射离子还可以在其路程上撞出若干个离位原子,这些离位原子又可以撞出更多的离位

离子轰击固体表面可引起多种效应。

原子,就像树杈一样杂乱无章地发展着,成为碰撞级联。一部分被撞出的原子,方向合适时,就会穿过晶格空隙,最后从材料表面逸出,就像被溅起的水花一样,成为被溅射原子。表层晶格原子也可能以原子团的形式一起被溅射出来。另外入射的离子还会造成材料内部结构的一些变化,如产生空位、间隙原子等辐照损伤。入射的粒子经过多次碰撞,能量耗尽后,就会在一定的深度停留下来,成为一种杂质原子,即“注入”。离子轰击还会造成受轰击材料的发热,同时对膜沉积过程中的晶核形成和生长过程也有明显的影响,从而影响镀层的结构和性能。离子束与表面的作用的这种复杂有趣现象,被细心的科学家分项采用:利用注入效应进行表面离子注入处理;利用轰击作用可进行离子镀膜;利用溅射效应进行溅射镀膜。

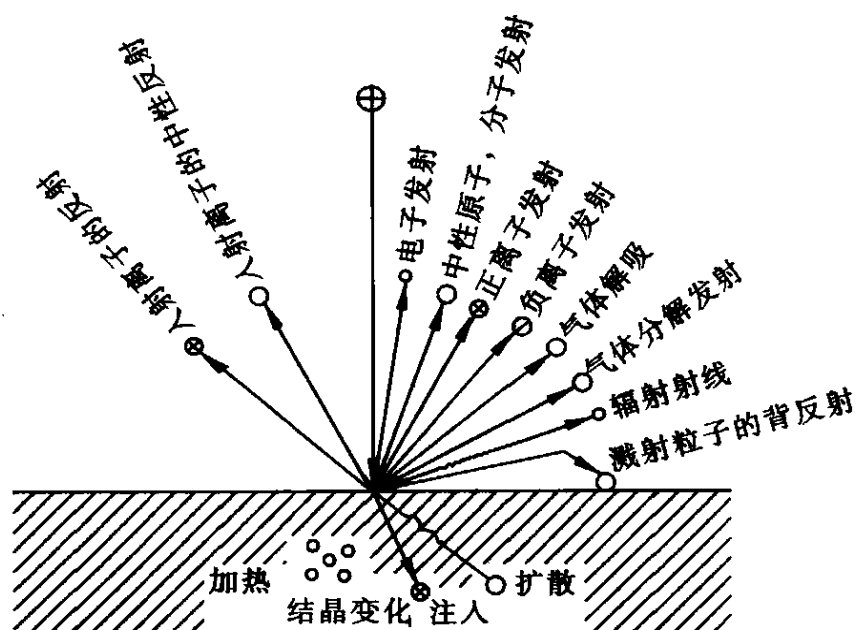


图 5.5 离子轰击固体表面所引起的各种效应

溅射镀膜可实现大面积快速沉积,几乎所有金属、化合物、介质均可做靶,并有镀膜密度高、附着性好等突出优点,因而近年来发展很快,应用很广。

溅射镀膜指的是在真空室中,利用带有能量的粒子轰击靶材(膜材)表面,产生溅射现象,通过粒子动量传递打出靶材中的原子及其他粒子,并使其沉积在工件上形成薄膜的技术。由于溅射镀膜可实现大面积快速沉积,几乎所有金属、化合物、介质均可做靶,并有镀膜密度高、附着性好等突出优点,因而近年来发展很快,应用很广。

溅射技术的发展

溅射技术的从无到有,从低速到高速,经历了一个曲折发展的历史。1853年法拉第在进行气体放电试验时,发现玻璃管壁上有金属沉积物,发现了溅射现象。直到1887年,才由怀特发明了二极溅射工艺。图5.6为直流二极溅射原理示意图,它由阴、阳极组成。用膜材制成的靶为阴极(必须是导体)。其上接1kV~5kV负偏压。阳极是放置被镀件的

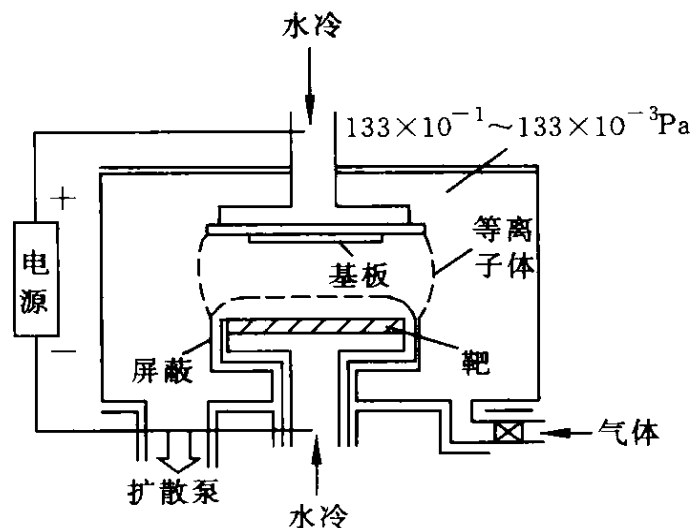


图 5.6 直流二极溅射原理示意图

1974年J. Chapin发明了磁控溅射技术后,溅射技术才以崭新的面貌出现,一跃成为最重要的薄膜制备和工业生产手段。

工件架(工件架和真空室一般为接地极),两极间距一般为数厘米至10cm左右。当真空度抽至 $10^{-2}\text{Pa}\sim 10^{-3}\text{Pa}$ 后,通入氩气。当压力升到 $1\text{Pa}\sim 10\text{Pa}$ 时接通电源,使之产生异常辉光放电。等离子区中的正离子被阴极位降区加速而轰击阴极靶,被溅射出的靶材原子在工件上沉积成膜。

这种方法的最大优点是结构简单,易于控制,但放电不稳定,沉积速率低,而且工件基体的温度升高太快,所以人们就不断探索改进这种技术。

二极溅射在它应用后的100多年中,虽然经过多种途径改进,但仍然在薄膜制备行业中停滞不前,应用面很窄。直到1974年J. Chapin发明了磁控溅射技术后,溅射技术才以崭新的面貌出现,一跃成为最重要的薄膜制备和工业生产手段。磁控溅射又称高速低温溅射,它与二极溅射比较,其沉积速率高,工作气压低,镀膜质量高,工艺稳定,便于大规模生产。

尽管磁控溅射源在结构上有多种形式,但都要具备两个条件:第一,建立与电场垂直的磁场;第二,磁场方向与阴极表面平行,并组成环形磁场。如在图5.7所示的平面磁控靶结构原理图中,实质上为二极结构的阴极靶后面设置了磁铁,磁铁在靶面上产生水平分量的磁场。电场和磁场的这种布置,正是为了对离子轰击靶材时放出的二次电子进行有效的控制。二次电子在加速飞向基体时受磁场的洛仑兹力作用,以摆线和螺旋线状的复合形式作圆周运动。

这些电子的运动路径不仅很长,而且被电磁场束缚在靠近靶表面的等离子体区域内,沿跑道转圈,在该区中通过频

平面磁控溅射源是目前应用最广的溅射源。其结构简单，加工方便。

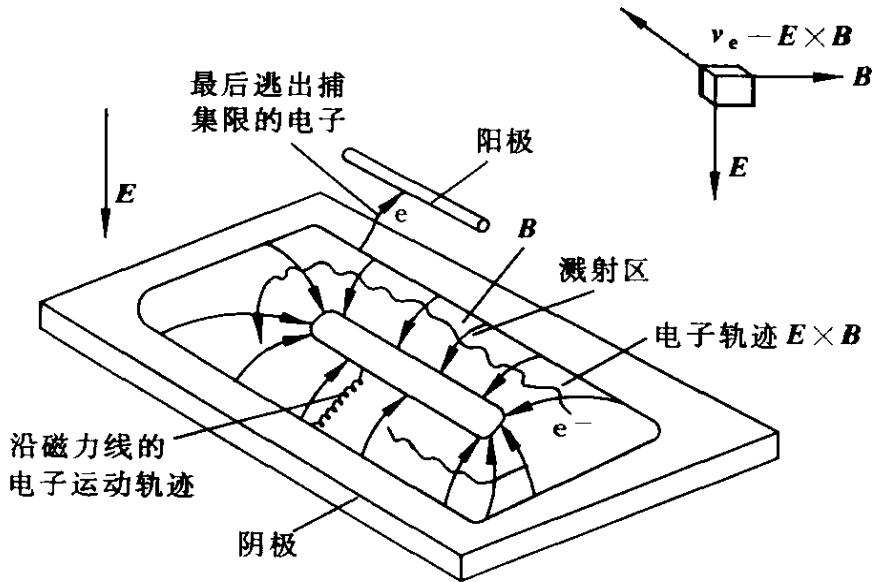


图 5.7 平面磁控溅射源工作原理

繁地碰撞，电离出大量氩离子用以轰击靶材，从而实现了高速率溅射。电子经数次碰撞后能量逐渐降低，逐步远离靶面，并最终跑向阳极基体。同时，沿磁力线方向也存在着按螺旋形轨迹振荡的电子运动。无论是跑道式的电子漂移，还是跨跃跑道的电子振荡，都在产生丰富的电离之后以很低的能量飞向基体，这使得基体的温升也较低。加上正交电磁场对电子的束缚效应，使其放电电压和气压都远低于直流二极溅射，通常分别为 $500\text{V} \sim 600\text{V}$ 和 10^{-1}Pa 。

平面磁控溅射源是目前应用最广的溅射源。其结构简单，加工方便。靶材一般为 $3\text{mm} \sim 10\text{mm}$ 的平板。通常做成矩形和圆形。靶子背面安装永久磁铁或电磁铁，或二者的复合结构。为控制靶温，应采用水冷。为防止非靶材零件的溅射，应设置屏蔽罩。另外，也常用同轴圆柱形磁控溅射源和

溅射膜的结合力明显高于蒸镀。除了在建筑玻璃生产上的大量应用外,还可以大大改善刀具的切削性能及提高其使用寿命。

S 枪磁控溅射源。

随着技术的发展,人们还开发了射频溅射、反应溅射、偏压溅射等多种方法,大大拓宽了溅射技术的应用领域。

溅射技术的应用

溅射技术的应用是与其突出优点分不开的。首先,溅射镀膜的源是大面积的源,而且靶的尺寸不受限制,可以在大面积的基片上进行镀膜;靶的位置相对灵活性比较大,所以便于调节位置,针对不同的工件可以方便地进行调整;溅射的速率与溅射电流成正比,所以可以很方便地控制沉积的工艺。经离子轰击产生的溅射原子的平均能量约 10eV ,大约是蒸发原子动能(在 300K 大约 0.04eV ,在 1500K 大约 0.2eV)的 100 倍,所以膜的结合力也明显高于蒸镀。溅射属于一种比较干净的镀膜工艺。

就像我们在本节开始提到的一样,溅射技术已在建筑玻璃上的生产过程中大量使用,对建筑玻璃主要采用直流溅射工艺或大型连续磁控溅射进行镀膜。现在主要可以镀铬、不锈钢、钛、氮化钛等薄膜,这不仅使建筑玻璃达到遮阳、隔热、节能的目的,而且可以使建筑物光亮豪华。

除了在建筑玻璃生产上的大量应用外,溅射技术也被大量用来实现沉积耐磨镀层。采用磁控溅射或三极磁控溅射方法,在普通刀具表面镀制的氮化钛、碳化钛等硬质化合物薄膜,可以大大改善刀具的切削性能及提高其使用寿命。

离子镀技术镀制的氮化钛膜,它虽然只有薄薄的几个微米,也就是一根头发丝的1/100,但它的确可以将刀具的使用寿命延长7倍,实在是太神奇了。

磁控溅射高温超导薄膜 YBCO 是溅射技术在高新技术上的重要应用。

传统的阴极射线管显示器由于体积大,使用不方便,所以逐渐被液晶显示(LCD)、等离子显示(PDP)、场发射显示(FED)、电荧光显示(EL)等平板显示器(FRD)所替代,而平板电极的显示电极即透明导电膜(ITO, Indium-Tin-Oxide)的大规模生产,是这一技术得以实现的重要前提。自从20世纪70年代发现磁控溅射技术以来,一般都是采用磁控溅射技术进行ITO膜的大量生产的。将来当我们欣赏着大屏幕的平板电视时,一定不要忘记溅射技术的功劳。

5.3 前途光明的离子镀膜技术

美国的 Fellows 公司内一场激烈的竞争正在展开:两把同样材质价格不同的齿轮刀具正在紧张地进行着加工对抗,一把是402美元的白色刀具,另一把是多花了180美元的“金黄色”镀膜刀具,前者只生产了700个齿轮就要报废,而后者竟可以生产5600个齿轮(一个齿轮的工具费平均只有10美分多)!难怪美国的老板都垂涎于“金黄色”的诱惑。目前在美国齿轮加工刀具至少有70%穿着这种金黄色的外衣,其实这种金色外衣只是用离子镀技术镀制的氮化钛膜,它虽然只有薄薄的几个微米,也就是一根头发丝的1/100,但它的确可以将刀具的使用寿命延长7倍,实在是太神奇了。还是让我们一起来探讨一下这种技术的奥秘吧!

离子镀技术最早是在 1963 年由 V. M. Mattox 发明的。

原 理

前面我们介绍的蒸发镀膜虽然简单实用,但由于膜层与基体的结合力偏低,所以其应用受到了很大的限制。于是,人们便想尽各种办法来改善这种技术。

离子镀技术最早是在 1963 年由 V. M. Mattox 发明的。当时他在蒸发镀膜时在工件上加了 1kV~5kV 负偏压,镀前将真空室抽至 6.65×10^{-3} Pa 以上真空,后通入氩气至 10^0 Pa ~ 10^1 Pa。结果接通电源后产生了辉光放电,在阴极和蒸发源之间形成等离子区,镀材蒸气粒子在向基板的运动过程中跟电子及离化的或被激发的氩原子发生碰撞,部分被电离成正离子。被电离的镀材离子与气体离子一起受电场加速,以较高的能量轰击工件和镀层表面。这种轰击作用一直伴随着离子镀的全过程。结果,所获得的膜层与工件基体的结合力大大提高。

这样,我们就可以给离子镀一个定义了。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,把蒸发物或其反应物沉积在基体上。离子镀把辉光放电、等离子体技术与真空蒸发镀膜技术结合在一起,它除了兼有真空蒸镀和真空溅射的优点外,还具有沉积速度快、膜层附着力强、绕射性好、可镀材料广泛等优点。它可以在金属和塑料、陶瓷等非金属上涂覆单金属、合金、化合物及各种复合材料,使表面获得耐磨、抗蚀、耐热,以及所需的特殊性能,因而应用十分广

离子镀膜区别于一般真空镀膜的许多特性,都跟离子、高速中性粒子参与镀膜过程有关。

泛,发展非常迅速。

发 展

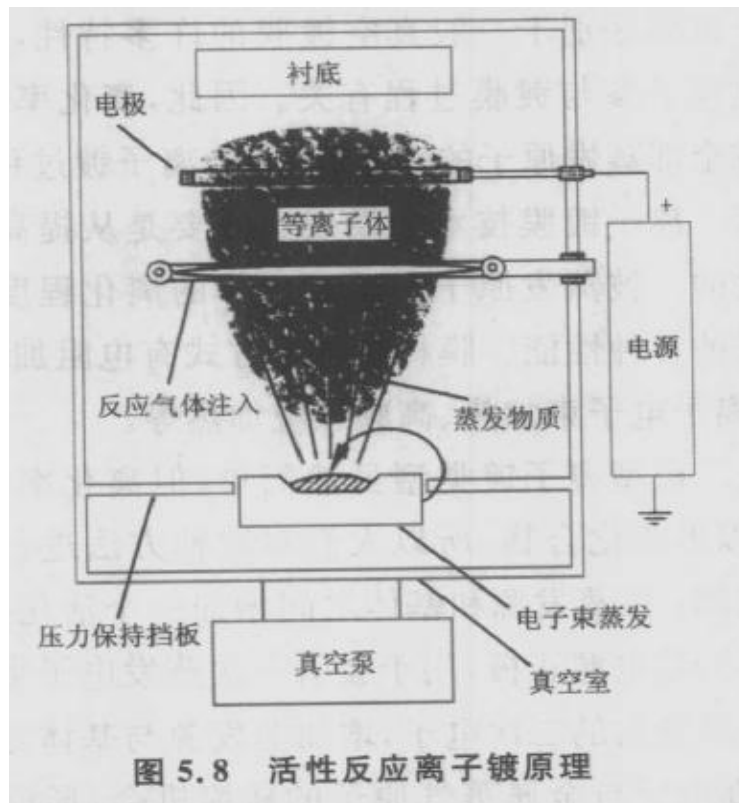
离子镀膜区别于一般真空镀膜的许多特性,都跟离子、高速中性粒子参与镀膜过程有关。因此,离化率(即被电离的原子占全部蒸发原子的百分比)成为离子镀过程中的一个重要指标。离子镀膜技术的发展也主要是从提高离化率的角度出发的。被蒸发原子和反应气体的离化程度都能直接影响膜层的各种性能。膜材的气化方式有电阻加热、电子束加热、等离子电子束加热、高频感应加热等。

直流二极型离子镀类型虽然简单,但离化率低,沉积速度慢,难以形成化合物,所以人们对这种方法进行了不断的改善。例如:在蒸发源和基体之间增加一个活化电极(或者叫离化极),接电源正极,用于吸引一次蒸发电子束中的被蒸发金属中激发出的二次电子,增加蒸发源与基体之间的电子密度,提高电子与金属蒸气原子的碰撞机会,形成三极型离子镀。另外把沉积基片作阴极(主阴极),在其近旁配置多个热阴极,利用热阴极发射出的电子促进气体电离,可以在低气压下放电,并且扩大了阴极区,改善了绕射性,离化率大大提高,甚至可以达到10%,这种方法叫多极型离子镀。

在离子镀的过程中,若在真空室中导入与金属蒸气起反应的气体如 O_2 、 N_2 、 C_2H_2 、 CH_4 等代替Ar或掺在Ar中,并用不同放电方式使金属蒸气和反应气体的分子和原子激活、离化,促进其间的化学反应,在工件表面就可以获得化合物

活性反应离子镀是在真空室中导入与金属蒸气起反应的气体以获得呈化合物镀层。

镀层。这种方法称为活性反应离子镀,如图 5.8 所示。采用控极的离子镀实际上属于三极离子镀。由于各种离子镀均可改装成活性反应离子镀,因此反应性离子镀种类较多,如还有高频反应离子镀、低压等离子体沉积(LPPD)等。



空心阴极离子镀常用 HCD 表示,其代表的意义是空心阴极放电(Hollow Cathode Discharge)。空心阴极装置如图 5.9 所示。用钽管特制的空心阴极枪安装在真空室壁上,放蒸发材料的坩埚位于真空室底部。空心阴极枪接电源阴极,辅助阳极和阴极作为引燃电弧的两极。工作时,先将真空室抽至高真空,后由钽管向真空室通入氩气,开启引弧电源。当钽管端部的气压达到一定条件时便产生辉光放电。氩气在钽管内被电离后,氩离子在电场作用下以很高能量不断地

空心阴极枪既是镀料的蒸发源,又是蒸发粒子的离化源。

轰击钨管内壁。当钨管温度上升到 2300K~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。由钨管发出的热电子在接通主电源后被引出,并在偏转磁场作用下打在坩埚上。空心阴极枪发射的是高密度的低能电子束,由于金属蒸气通过等离子体电子束区域时,受到高密度电子流中电子的碰撞而离化,因此空心阴极枪既是镀料的蒸发源,又是蒸发粒子的离化源,空心阴极放电型的离化率约 22%~40%。图 5.9 为空心阴极离子镀装置示意图。

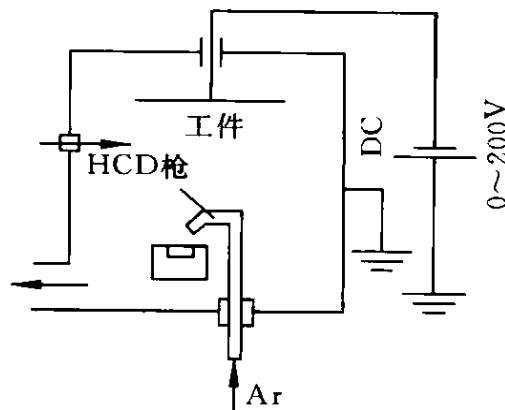


图 5.9 空心阴极离子镀装置

离子镀膜的种类很多,除前面介绍的几种之外,还有多弧离子镀、射频放电离子镀、低压等离子体离子镀、感应加热离子镀、簇团离子束镀、电弧放电型高真空离子镀、溅射离子镀等。

离子镀的特点及应用

离子镀膜过程中,由于部分膜材原子被电离成离子,它们将沿着电场的电力线运动,凡是电力线分布的地方,这些原子都有可能到达,而在离子镀中工件本身是阴极,因此,工件的各个表面(即使有沟槽)都可以镀上。此外,由于离子镀要求的真空度不太高而使真空室中的粒子较多,从而增加了

离子镀是各种刀具的保护神,还是美化人民生活的得力工具。

粒子之间的相互碰撞,所以离子镀的绕射能力比较强。离子镀过程中不仅存在着许多金属离子和高能金属原子,而且还存在着大量的氩离子和氩原子,它们共同轰击工件(阴极)表面,产生阴极溅射效应,这可以大大提高镀层的附着能力,使膜层的结合强度提高。另外,金属粒子的能量比较高,一般还使用副偏压,这些都有助于改善膜层的组织性能。还可以利用离子镀获得各种化合物涂层。所以,离子镀得到了极其广泛的应用。

首先,离子镀是各种刀具的保护神。在本节的开始部分我们介绍了离子镀氮化钛在齿轮刀具上的应用,其实离子镀还可以制备诸如碳化钛、氮碳化钛、碳化钨、氮化锆等多种硬质膜,它们已广泛地应用在高速钢和硬质合金等材料的刀具、模具及工具上。例如:普通的麻花钻镀膜以后,钻孔数可以提高到原来的9倍;作者领导的实验室还利用空心阴极离子镀技术,使印刷电路板专用铣刀的寿命提高了1~3倍,目前这一技术正在印刷电路板行业得以推广。

其次,离子镀技术还是美化人民生活的得力工具。从我们手上带的手表表壳、表带,到我们鼻梁上的眼镜,再到我们衣服上的扣子、领带夹,腰上别的钥匙扣,BP机链子及腰带扣,这些都是离子镀膜的杰作。使用离子镀技术,在我国南方一些省市已形成了一个富有活力的产业。离子镀不仅可以得到“永不磨损”的金色,还可以制备各种颜色的产品。在一家离子镀工厂的展品柜里,我们简直就可以将那些展品当作一个颜色的活档案:金黄色的氮化钛光辉灿烂,红色的 Be_2C 鲜艳欲滴,黄色的 YC_2 光彩夺目,黑色的 LaN 默默无

钻石是已知最硬的材料,它在室温下导热率极大,它极不活泼,是良好的绝缘体。钻石还对可见光、红外线、紫外线和 X 射线透射,作为半导体,它有几个优于硅的性质。

闻,黄绿色的 Mg_3N_2 春意盎然,灰色的 WC 镇定自若,还有粉红、白金、褐色、深灰、银灰,多彩等等尽收眼中。

另外离子镀膜还广泛应用于耐腐蚀、耐热、润滑及电子工业的集成电路等中。

5.4 非同凡响的化学气相沉积(CVD)

美国歌星玛丽莲·梦露唱到:“钻石是姑娘的好伙伴”,现在材料科学家也在吟唱同一曲调。美国纽约州材料研究家杰罗姆·科莫称:“钻石是已知最硬的材料,它在室温下导热率极大,它极不活泼,是良好的绝缘体。钻石还对可见光、红外线、紫外线和 X 射线透射,作为半导体,它有几个优于硅的性质。既然这样,材料科学家还要求它什么呢!要求只有一个;找到一个制造钻石的实用、低廉的方法”。在 20 世纪 80 年代初,当日本科学家宣称发现用化学气相沉积(CVD)技术制造钻石薄膜方法的时候,它似乎距成功只有一步之遥了。CVD 方法不仅比目前制造人工钻石的高压方法更通用,而且较简单,用高压技术制造的钻石,其世界市场目前约为 10 亿美元,大多是用在研磨用砂粒和工具镀层上。有些热衷者预言,CVD 钻石最终可能每克拉仅值几便士。如今,几年过去了,CVD 钻石制品正在进入市场。尽管最初的乐观价格没有出现,但是,人们对其潜在应用的热情已经增长。第一批产品似乎很平常——用作刀具上的耐磨层及保持灵敏电子元件常温的吸热层,但是近来加工技术的进步有望产生更有益的用途。人们期待钻石薄膜出现在立体声音响的高频扬声器上、科学仪器的显示窗

化学气相沉积(CVD)是在高温下,在基体上形成一种金属或化合物的固态薄膜或镀层。

上、太阳镜的防划膜上和 X 射线光刻的薄膜上。美国国家研究委员会的一份近期报告指出,“这个技术对经济的最终影响或许会超过高温超导体”。

CVD 技术如此重要,但她到底是怎么回事呢?下面我们从头说起。

基本原理

化学气相沉积技术的历史大概可以追溯到穴居人时代,当时穴居人曾用木柴不充分燃烧而氧化形成的碳黑涂在他们居住的洞穴壁上。化学气相沉积(CVD)可定义为这样一种技术:在相当高的温度下,混合气体与基体的表面相互作用,使混合气体中的某些成分分解,并在基体上形成一种金属或化合物的固态薄膜或镀层。它是一种化学气相生长法,这种方法是把含有构成薄膜元素的一种或几种化合物、单质气体供给工件基体,借气相作用或在基体表面上的化学反应生成所要求的薄膜。在 CVD 中运用适宜的反应方式,选择相应的温度、气体组成、浓度、压力等参数就能得到具有所要求性质的薄膜。常见的 CVD 反应有以下几种类型:热分解反应,还原反应,氧化反应,水解反应等。实际沉积时,可能会同时包含上述一种或几种基本反应。此外,还有等离子体激发,光和激光激发等反应。

与 PVD(物理气相沉积)技术相比,CVD 技术具有设备简单,工艺灵活,成膜速度快,附着强度好,适合镀覆各种复杂形状工件,膜层平滑、均匀等优点。但 CVD 的反应温度太

钻石其实就是碳(C)的同素异构体。

高,一般在 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 范围,这使其应用受到限制。

CVD 沉积方法

了解了 CVD 的基本原理,还是让我们看一看钻石究竟是怎么做出来的吧。

我们知道钻石其实就是碳(C)的同素异构体。那么我们如何用 CVD 生产金刚石呢? 其反应式如下:



该反应式虽然简单,但实现起来却并不容易。图 5.10 为一种生产金刚石膜的 CVD 装置,反应气体(一般用甲烷和氢的混合气体)在流经高温的钨丝($1800^{\circ}\text{C} \sim 2200^{\circ}\text{C}$)时,其中的氢分解为原子态氢,碳氢化合物裂解为含碳基团(CH_3

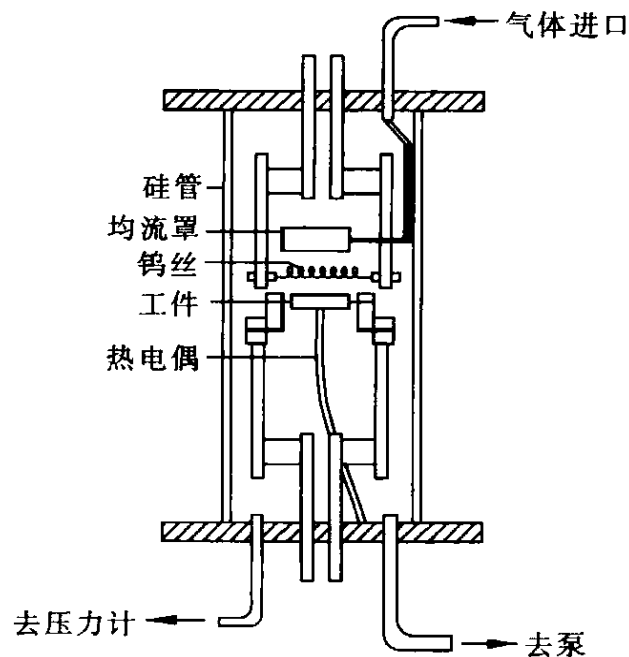


图 5.10 热丝 CVD 金刚石膜生长装置

CVD 技术中最有发展前途的一种方法,即等离子体增强化学气相沉积(PECVD)。

或 C_2H_2),这些基团到达工件衬底(一般为经过金刚石粉研磨的单晶硅片)表面后吸附、迁移,并形成金刚石晶核。随着时间的增加,其晶核就形成所需要的金刚石膜层。这种方法简单,易于控制,成本较低,但生长速率较慢。如果在灯丝和衬底之间加一个直流偏压,则可以提高沉积速度,改善膜的质量。另外,采用微波等离子体辅助 CVD、直流等离子体喷射 CVD、燃烧火焰 CVD 法等都可以制备金刚石膜。

下面让我们看一看 CVD 技术中最有发展前途的一种方法,即等离子体增强化学气相沉积(PECVD)吧。

普通的 CVD 技术所需要的反应温度比较高,等离子体增强化学气相沉积法却不同。它借助于气体辉光放电产生的低温等离子体来增强反应物质的化学活性,促进气体间的化学反应,从而能在较低温度下沉积出优质镀层。

图 5.11 为 PECVD 装置示意图,将工件置于低气压辉光放电的阴极上,然后通入适当气体。在一定的温度下,利用化学反应和离子轰击相结合在工件衬底上沉积成膜。PECVD 促进反应的能量首先是来自于等离子体激活,另外也要求一定的温度条件。产生等离子体的方法可以用直流高压(DC)、高频(RF)、高频加直流(RF+DC)等电源。激活源的频率有几百千赫、几兆赫至几百兆赫的,即用所谓高频源、射频源和微波谐振源等。等离子体激活比普通 CVD 的热激活要有效得多。在辉光放电的阴极辉光区中,存在剧烈的气体电离,并发生阴极溅射,这为沉积薄膜提供了清洁而活性高的表面。放电时电子与气体产生碰撞。如碰撞是弹性的,则分子的动能增加,气体温度上升。如是非弹性的,则

PECVD 促进反应的能量首先是来自于等离子体激活,比普通 CVD 的热激活要有效得多。

引起分子的分解、自由基化、激发、电离和离解等过程。这些活性组分导致化学反应,生成反应产物,同时放出反应热。

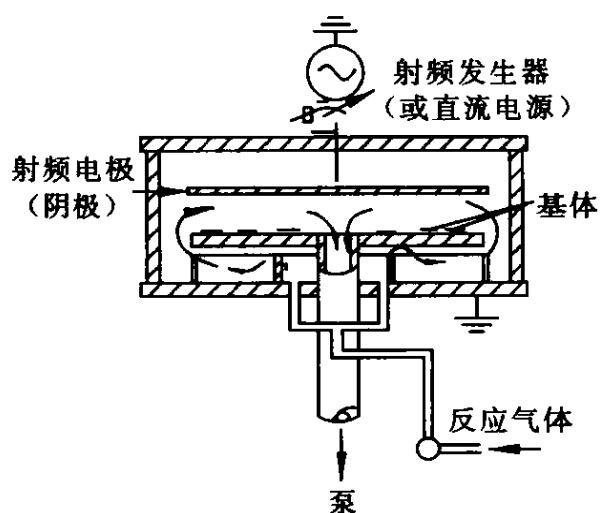


图 5.11 PECVD 装置示意图

PECVD 的反应温度低。如沉积 TiC、Ti(CN)和 TiN 的反应温度可分别在 700K、550K 和 520K 下进行,而用常规 CVD 则分别要在 1200K、1000K 和 900K 以上;PECVD 镀层的附着力较高,镀层均匀致密、内应力小。利用该技术可制取各种金属膜、非晶态无机物膜和有机聚合膜。

除 PECVD 外,还有 CVD 技术中最常用的方法,例如流通式沉积法以及封闭式沉积法、低压化学气相沉积(LPCVD)、有机金属化学气相沉积(MOCVD)等多种方法。

化学气相沉积的应用

前面我们已经提到,利用化学气相沉积可以制备金刚石

类金刚石膜是非晶态的,但其物理、化学性质跟金刚石相似,且化学稳定性好。

膜,但金刚石膜是晶态的,制备起来比较困难。鉴于工业应用中对成分和质量的要求并不苛刻,所以人们将目光转移到制备类金刚石膜上。类金刚石膜是非晶态的,但其物理、化学性质跟金刚石相似,且化学稳定性好。所以,人们在工业上已广泛利用 CVD 方法制备类金刚石膜,并已开始应用于实际中。在各种硬质合金工具和刀具上沉积金刚石和类金刚石涂层后,其使用寿命可以大大提高。另外,各种金刚石光学涂层也已开始实用化,例如,现已用于 X 射线光刻技术的掩膜、红外光学器件的涂层以及 X 射线窗口等。

CVD 不仅是制备金刚石膜的一种好方法,它制备的碳化钛、氮化钛、碳氮化钛、碳化铬等硬质和超硬质膜在切削工具及金属模具以及机器零件上都得以广泛应用。利用 CVD 技术人们还可以制备高纯难熔金属、无机新晶体、玻璃态或无定型材料等新材料。

CVD 的前景如此广阔,以至材料科学家不会轻易放弃努力,他们像玛丽莲·梦露一样,看到钻石的那一天,就会结识一个好朋友。

5.5 气相沉积技术的应用与进展

前面我们已分别在各项技术中介绍了气相沉积技术各自的一些应用情况,其实气相沉积技术的应用涉及多种领域。前面我们提到的饭店的柱子、餐具、把手等都可以采用离子镀、溅射镀膜等气相沉积的方法制备。另外,在改善机械零件耐磨抗蚀性能方面,其用途就十分广泛。如用离子

在高速钢刀具上镀氮化钛膜可以说是高速钢刀具的一场革命。

镀、化学气相沉积等方法制备的氮化钛、碳化钛、碳氮化钛等薄膜具有很高的硬度和耐磨性。在高速钢刀具上镀氮化钛膜可以说是高速钢刀具的一场革命。若在刀具切削面上镀覆 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的氮化钛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约有 $30\%\sim 50\%$ 加镀了耐磨层。利用气相沉积制备的其他金属氧化物、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。PVD 和 CVD 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、减磨效果。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的零件上。用真空镀膜制备的抗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。

气相沉积技术的用途广泛,其发展也十分迅速,归纳起来主要有以下几个方面:

① 设备的发展是推广各项技术的前提。现在已经能够制出电子束大型连续蒸镀设备、多种型式磁控溅射设备、新型弧源离子镀及空心阴极离子镀和多弧复合离子镀设备等。

② 需要是技术前进的先导。随着生产中的要求增高,人们不断改进工艺,获得了更多的新的膜层,并大大提高了膜层的性能。例如,已制备出的高性能的耐磨抗蚀膜层、耐高温腐蚀膜层、热障膜层、类金刚石和立方氮化硼膜层及多种陶瓷、梯度和多层复合膜层等,都在实际中得到应用。

气相沉积技术的用途、发展归纳有三方面即发展设备、改进工艺及交叉、综合应用。

③ 交叉、综合是技术创新的重要途径。单一的气相沉积技术有时很难达到人们预期的目标,于是人们想到了复合的方法,因为 $1+1$ 虽然表面上等于 2 ,但如果能够很好地将两种或几种方法合理地组合在一起,就可以得到 $1+1>2$ 的效果。复合的方法不仅采用各种新型的加热源,而且充分运用各种化学反应、高频电磁(脉冲、射频、微波等)及等离子体等效应来激活沉积粒子。如反应蒸镀、反应溅射、离子束溅射、多种等离子体激发的化学气相沉积,以及离子束辅助蒸发或溅射镀膜等。

6

所向披靡的三束 及其改性技术

度量热能，一是用总热量，一是用能量密度。地球上的总热量加起来远远不及太阳，但是我们可以制造出在能量密度方面与太阳相当甚至超过太阳的装置。把能量压缩聚焦，在兵法上叫集中兵力，就能得到高功率密度的热源，它温度高，穿透力强，激光束、电子束、离子束就具备这些特性。激光束、离子束、电子束这三种高能束流供给材料表面的功率密度高（至少大于 $1\text{kW}/\text{cm}^2$ ），作用时间短，加热和冷却的速度都快，而且属于非接触式加热，可控性好，所以在热处理和材料表面改性上应用愈来愈多，下面我们就简单介绍一下离子

离子注入是把某种元素的原子电离成离子后,使其在几十到几百千伏电压下进行加速,在获得较高速度后射入工件表面的一种加工技术。

注入、激光束表面改性和电子束表面改性的一些情况。

6.1 高效率的离子注入技术

什么是离子注入

在前面介绍表面热处理时已经提到向金属表面渗碳或渗氮,主要是依靠渗入元素原子的扩散。尽管在加大浓度差和提高处理温度方面采取了措施,但仍需要几十个小时,这与我们当前的高速度、快节奏太不协调了。离子注入就是一种积极进取、主动进攻的渗入方法。离子注入是把某种元素的原子电离成离子后,使其在几十到几百千伏电压下进行加速,在获得较高速度后射入工件表面的一种离子束加工技术。如前所述,在离子轰击材料表面所引起的各种效应中,溅射镀膜和离子镀膜利用的是低能离子的溅射和清洗、混合、扩散等效应,而离子注入则利用的是高能离子的注入等效应。离子注入时入射的离子,跟靶材的原子核和电子发生碰撞,并与原子进行电荷交换,离子不断消耗能量,运动方向不断改变,当能量耗尽时就在靶中停了下来,或者停留在晶体结构的格点上,成为所谓的置换原子,或者停留在格点之间成为所谓的间隙原子,这个过程就是离子注入。图 6.1 是离子注入的示意图。

从技术角度来看,离子注入是这样一个过程,即用一种叫作离子注入机的小型加速器,首先将某种我们所需要的元素原子电离成带电的离子,并用电场将它们加速到具有几十

离子注入是一种改变固体材料表面材质进而对材料进行表面改性的技术。

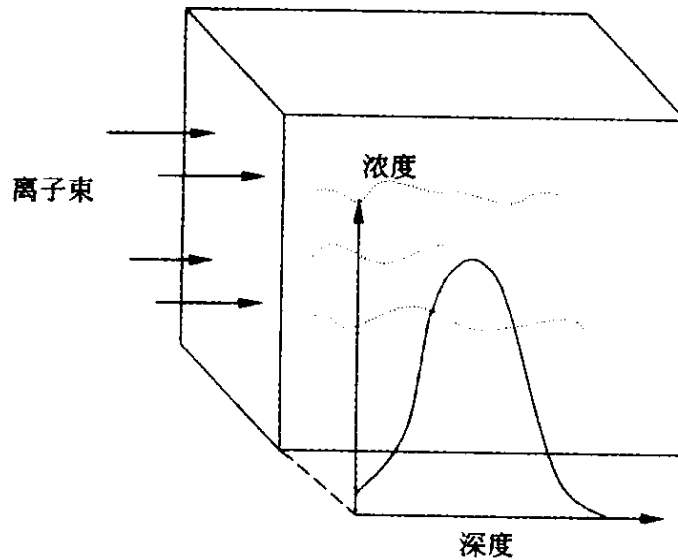


图 6.1 离子注入的示意图

到几百千电子伏($1\text{eV}\approx 1.6\times 10^{-19}\text{J}$)能量的离子束,最后将它们打到固体材料中去。

从材料科学与工程的角度来看,离子注入是一种改变固体材料表面材质进而对材料进行表面改性的技术。离子注入到固体材料中去以后,除了会发生种种物理效应之外,还可能伴随着发生一些化学效应,从而将引起固体材料表面层(微米量级)的成分、结构和性能的变化。尽管离子注入到金属表层的深度很浅,通常为 $0.1\mu\text{m}$ 左右,但离子注入常表现出一种神奇的性能,即经过离子注入处理的零件的磨损量超过注入层的深度后,金属表层仍然能够保持注入后的效果,直到磨损量超过注入深度的数倍乃至数十倍。离子注入零件表面的深度与离子本身的能量和质量以及零件材料原子的质量有关,注入浓度沿深度的分布呈“中间高两头低”的高斯分布。

60年代初,已经研制成功磷离子注入硅的大面积浅结二极管,第一次生产出离子注入的半导体器件——核粒子探测器。

其实,早在20世纪40年代,人们就开始用离子注入来模拟原子反应堆结构材料的辐射损伤。从50年代开始,人们将离子注入作为替代热扩散的一种掺杂新方法应用于半导体材料。到了60年代初,已经研制成功磷离子注入硅的大面积浅结二极管,第一次生产出离子注入的半导体器件——核粒子探测器,这标志着离子注入在半导体领域的实用化的开始,向人们预示了离子注入引人注目的应用前景,大大促进了微电子技术的发展。随后,离子注入的研究和开发在国际上形成热潮,无论在基础研究还是实际应用方面都取得了极大进展,逐步走向成熟。从70年代开始,离子注入的应用扩展到了金属、陶瓷等非半导体材料的表面改性,使材料的耐磨、抗蚀、耐高温及光、电、超导等性能得到了明显改善,开辟了一种新的独特的材料表面改性方法,经过80年代和90年代的发展,已经从实验室研究走向广泛的实际应用。

离子注入方法及设备

离子注入从离子产生到注入工件表面,需要经过一系列的过程。首先通过离子源产生所需要的离子,然后离子经过聚焦系统的聚焦,再通过质量分析系统去除无用的成分,提纯的离子经过一套几千到几十万伏的加速系统的加速,最后经过扫描系统(或直接)注入到真空靶室中的工件上。

注入不同的材料使用不同的离子源。常温下为气体的材料可以使用气体离子源,而常温下为固体的材料可以采用

从70年代开始,离子注入的应用扩展到了金属、陶瓷等非半导体材料的表面改性,开辟了一种新的独特的材料表面改性方法。

固体离子源,另外还有可同时产生固体或气体离子的固体和(或)气体两用离子源。图6.2所示为一种强流气体离子源,其工作原理是从阴极灯丝发出的电子被加速向阳极运动,在运动的过程中与气体原子碰撞,使其电离,在放电室中形成等离子体,磁场使电子做螺旋运动,增加了与气体的碰撞机会,提高了等离子体的密度,增强了源工作的稳定性。在屏极和加速电压的作用下,正离子从等离子体中拉出形成离子束。

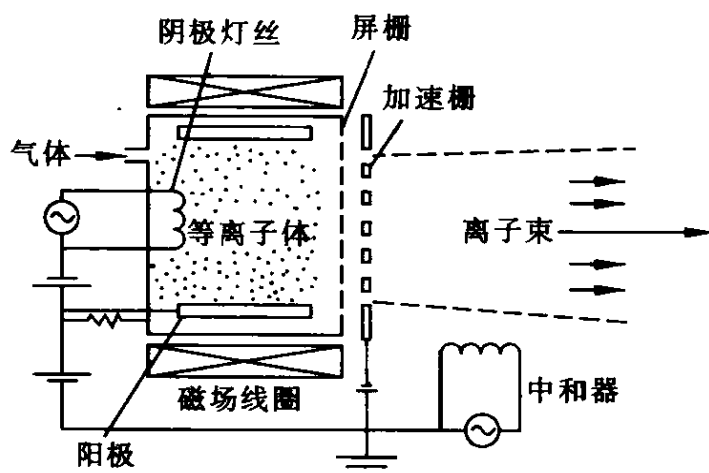


图 6.2 考夫曼型离子源工作原理图

离子注入机的类型很多,现在介绍几种常用的离子注入机:

① 质量分析注入机。这种设备的离子带有质量分析器,分选出来的细离子束以扫描方式射向基体。这种注入机能产生各种元素的纯离子束,结构复杂,价格昂贵,主要用于分析研究或要求比较高的基础试验。

② 不带分析器的气体离子注入机。这种设备因为去掉

等离子体浸没离子注入是在靶室中产生等离子体,被处理工件直接浸没在等离子体中。

了质量分析系统和扫描系统,所以结构大大简化,但是只能产生氮离子、氩离子等气体离子束流。它主要用于工具、机械零件的注入强化处理。这种注入机可以做得很大,产生的束流也可以很大,例如有一种带电子束蒸发镀膜装置的大型离子注入机设备,其注入能量 $10\text{kV}\sim 70\text{kV}$, 可以注入氮、碳、氩等气体离子,也可以进行离子束辅助沉积。

③ 其他类型注入机。除了上述两种常用的离子注入装置,人们又开发了等离子体浸没离子注入(PIII)和金属蒸气真空电弧离子源(简称为 MEVVA 源)离子注入等新的方法和装置。等离子体浸没离子注入是在靶室中产生等离子体,被处理工件直接浸没在等离子体中。当对工件施加连续的负高压脉冲时,在每一脉冲中,工件周围形成厚的正离子鞘层,正离子通过鞘层位降加速,并从各个方向同时垂直地轰击工件,实现全方位注入。这种方法消除了普通束线离子注入只能沿一个方向注入的局限性,处理成本较低。这类装置是 20 世纪 80 年代后期推出的,很受各国科学家和工程技术人员的重视。我国已研制出了多功能 PIII 装置,并投入应用实验。图 6.3 为其原理图。采用这种方

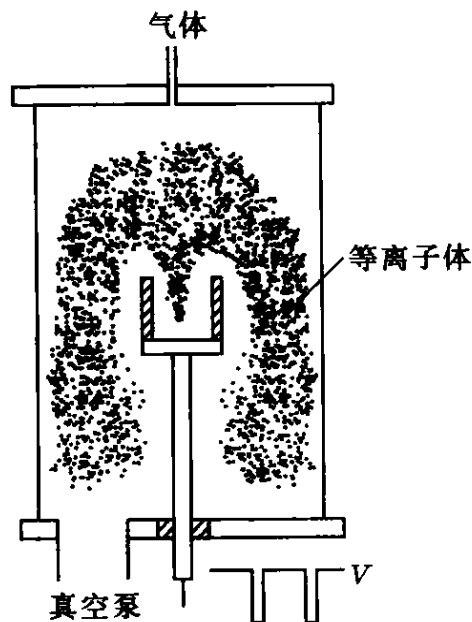


图 6.3 等离子体浸没离子注入装置示意图

离子注入虽然有很多优点,但是其注入层很浅,通常只有零点几个微米,所以应用受到局限。

法,目前甚至对内孔也能够进行注入。

离子注入虽然有很多优点,但是其注入层很浅,通常只有零点几个微米,所以应用受到局限。近来又发展了一些很有实用价值的新方法,这主要有:

① 反冲注入。它是先通过蒸镀或溅射的方法在基体材料表面镀上一层或多层所需元素的薄膜,然后再用较高能量的氩离子、氮离子等轰击,使膜层与基体界面发生混合,形成新的表面合金。

② 离子束辅助沉积 (IBAD, Ion Beam Assisted Deposition)。如图 6.4 所示,它是真空蒸镀(或溅射镀膜)与离子注入同时进行的一种综合表面处理方法。这种由动态反冲混合获得的镀层具有很好的结合强度,易于获得多种合金的表面膜层。

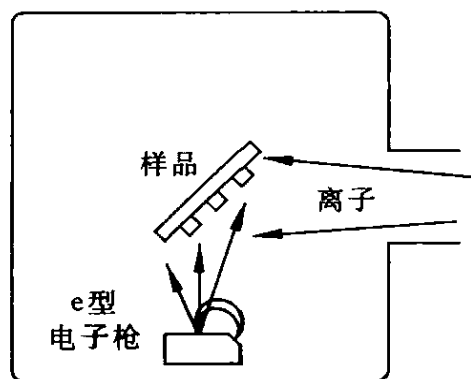


图 6.4 离子束辅助沉积示意图

离子注入的特点和应用

从前面的介绍我们知道,离子注入层很浅,有时从表面几乎看不见有什么变化,但它确实使材料性能发生了巨大的改变。那么作为一种材料表面改性技术,离子注入到底有哪些特点和优点呢? 概括起来,主要有以下几方面:

① 离子注入形成的表层合金不受常规相平衡、固溶度、

由于在航空航天等领域要求不改变金属材料的最终尺寸，所以离子注入是最理想的加工手段。

扩散系数等传统合金化规则的限制，原则上任何元素都可以注入到任何基体金属之中。

② 注入是在高真空(10^{-4} Pa)和较低温度下进行的，基体不受污染，也不会引起热变形、退火和尺寸的变化；

③ 注入层与基体金属间没有界面，不存在剥落问题。

总结其特点，让我们觉得离子注入恰似给零部件的“皮肤”渗入了“维生素”，正是它们，使零件“延年益寿”，真是“好雨知时节，当春乃发生。随风潜入夜，润物细无声。”

下面让我们看一看离子注入的应用。

① 如前所述，离子注入在半导体工业上的应用是实际应用中起步最早、工艺最成熟、应用最广泛、经济效益和社会效益最显著的一个领域。它已经和细线条加工、计算机辅助设计、材料制备与集成电路设计一起形成大规模集成电路和超大规模集成电路的五大关键工艺，对现代微电子学和计算机技术的飞速发展作出了重要的贡献。

② 离子注入为航空航天等领域的高精产品插上了腾飞的翅膀。以前航天器抽气泵的能量消耗特别大，工作电流达到 6.3A 以上，于是降低能量消耗的要求非常迫切。用钛离子注入的抽气泵，经地面测试，工作电流降低到 4.7A 以下。1992 年 8 月 9 日，我国将该技术首次用在返回式科学实验卫星上，取得了空前的成功。据 1992 年 9 月 6 日《人民日报》消息称“节省卫星上能源消耗是圆满完成任务的重要条件之一，离子注入工艺为卫星发射成功做出了重要贡献”。由于在航空航天等领域要求不改变金属材料的最终尺寸，所以离子注入是最理想的加工手段。

一种神奇的光——激光横空出世,并与原子能、半导体、电子计算机和航天技术一起,成为 20 世纪最重大、最实用的科技成就之一。

③ 利用离子注入技术可以使一些金属、陶瓷和生物材料等“永葆青春”。例如离子注入可以使金属材料的耐磨性大大增强。英、美等国利用氮离子注入人造股关节和膝关节,这种人工关节一次植入可望使用 10 年以上,将大大减少病人的痛苦和医疗费用。现在,人造骨、牙齿、皮肤、血管等人造生物材料已经开发成功。

④ 利用离子注入提高工模具效能的例子也不胜枚举。例如经过离子注入处理后,铝型材热挤压模具后寿命提高 30 倍,高速钢切削工具(如麻花钻头、片铣刀、三面刃铣刀等)的使用寿命提高 7~20 倍,印制板专用硬质合金钻头的寿命提高了 1~3 倍。该技术受到科技界和工业界的高度重视,并已得到实际的应用。

总之离子注入的应用已经扩展到各个行业,它必将取得进一步的发展。

6.2 走向产业化的激光束表面处理

1960 年 5 月 15 日,在美国加利福尼亚州著名的休斯实验室,科学家梅曼激动地宣布:获得了波长为 694.3nm 的激光。同年 7 月 7 日,休斯公司在纽约举行了隆重的新闻发布会,正式宣布:世界第一台激光器诞生了!从此,一种神奇的光——激光横空出世,并与原子能、半导体、电子计算机和航天技术一起,成为 20 世纪最重大、最实用的科技成就之一。

激光的英文缩写为 LASER(意思是“在辐射的激发下产生的光放大”)。

激光的产生及特点

激光的英文缩写为 LASER(意思是“在辐射的激发下产生的光放大”)。那么激光是怎么产生的呢?我们知道原子是由一个原子核和一些电子组成的,原子中的电子都尽可能沿着离原子核比较近的轨道运动。这跟太阳系中九大行星沿着不同的轨道,围绕着太阳旋转类似。在不同轨道上运动着的电子所具有的能量也不同。光是粒子从高能级往低能级跃迁时产生的。光源发射出激光而不是普通光的关键,是光源里面的发光粒子在 高能级的数目要比在低能级的数目多,这种状态称为粒子数反转。然而自然的规律是:在正常情况下,原子中处在低能级的粒子数目总是比处在高能级的粒子数目多。那么怎么才能 达到粒子数反转状态呢?可以利用激励源(如普通光源、气体放电、化学反应能等),把处于低能级上的粒子激发到高能级上去。在氦原子、氖原子、氩原子、铍原子、二氧化碳等粒子中都存在着亚稳态,经激励后可以实现粒子数反转,作为激光器的工作物质(激活介质)。工作物质不同,激励方法也不同,最常用的是光学和电学的激励方法。为了获得激光束,还需要一个光学谐振腔,对激光进行振荡。最简单的光学谐振腔由放置在工作物质两侧的平面反射镜组成,如图 6.5 所示。这两个反射镜严格平行,其中一个 是反射率为 100% 的全反射镜,另一个是反射率为 50%~90% 的部分反射镜,工作物质位于两反射镜之间。当工作物质受到外界激发产生辐射时,其传播方向与腔体轴

科学家告诉我们，在激光面前，太阳的亮度算不了什么！

向相同的光子将引起其他激发态的工作物质产生连锁性的受激辐射，在到达部分反射镜时放出一部分光子，其他大部分仍反射回来，进行反馈，从而形成光振荡，并不断从部分反射镜的输出端发射出光子成为激光束。

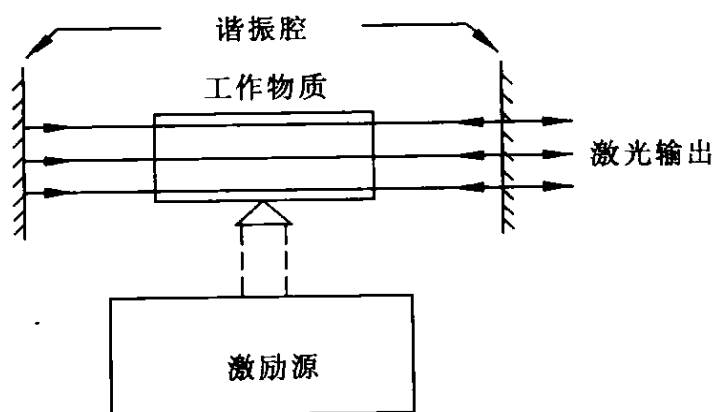


图 6.5 激光器的组成

激光不是普通光，它有许多独特的优点，主要是亮度高、颜色单纯、方向单一和相干性强。

当有人问世界上什么光最亮？可能我们会回答：太阳光最亮。因为只要我们的眼睛直接对着太阳看一会儿，就会感到头晕，睁不开眼睛。但是科学家告诉我们，在激光面前，太阳的亮度算不了什么！一台红宝石激光器的亮度可以比太阳表面亮度高 100 亿倍。激光的这种高亮度特性有什么意义呢？我们可能都做过这样的实验：在烈日下用透镜聚焦，去点燃火柴或把纸片烧一个洞。同样道理，激光束经过透镜，能在焦点附近产生几千摄氏度到几万摄氏度的高温，可使某些难熔的金属和非金属材料迅速熔化以至气化。在表面改性中我们正是利用激光的这种特性进行表面处理的。

1962年,一种神奇的光照亮了月球表面,而其光斑直径只有2km大小。究其奥秘,就在于激光的方向性好。

前面我们讲过,激光发生器诞生于1960年,可你知道就在激光问世不久的1962年,人类第一次从地球上用这种神奇的光,照亮了月球表面,而其光斑直径只有2km大小。究其奥秘,就在于激光的方向性好。

“雨后复斜阳,彩虹架长空”,是我们常见的一种自然现象。彩虹是太阳光经过折射而形成的,而太阳光是红橙黄绿青蓝紫七种颜色的光的混合。科学研究表明,一种光所包含的波长范围越小,它的颜色就越纯,看起来就越鲜艳。实验证明,光辐射的波长的分布区间越窄,其单色性就越好。显现为红光的氦氖激光的波长范围小于 10^{-15} m,有的甚至已经达到 10^{-18} m,是氦灯发射的红光波长分布范围的五万分之一。

磨刀不误砍柴功——预处理

虽然激光具有很多优良的性能,但并不是激光照在任何物体上就可以得到强化的。前面我们介绍了激光的特性,了解到激光是一种特殊性能的光,那么它应该具有光的一般性质,如反射等。所以当激光照在金属或合金表面时,部分被反射掉了,只有一部分才会被吸收,被吸收的光才能起到加热的目的,不同的材料对光的吸收能力不同,所以必须想办法增加其表面的吸收能力。我们知道,夏天,我们爱穿浅色的衣服,因为浅色的衣服对阳光的反射多,也就相应地凉快些;冬天,人们又爱穿深色的衣服,深色对阳光的热量吸收多,也就比较暖和。同样道理,一般零件精加工后,表面很光

采用制膜、涂墨、刷漆等方法就为要处理的零件的表面披上了一层薄薄的外衣,这种外衣将帮助激光更好地与表面作用。

亮,反射能力很强,如果被处理零件的表面粗糙、无光泽、有氧化层或呈深颜色,反射就少,从而吸收能量就多。因此表面预处理的关键就是增加表面的吸收能力,目前普遍采用的方法主要有以下几种:

第一种方法是“制膜”。它是将清洗干净的零件放在磷酸盐为主的溶液中,浸渍或加温后得到磷化膜。这种方法学名称为磷化法。它可以分为磷酸锰法和磷酸锌法,操作简单,适合于大量生产。

第二种方法是“涂墨”。它是利用炭素墨汁、普通墨汁,使碳黑胶体石墨悬浮于一定粘接剂的溶液中,用涂或喷的方法施加在零件表面,其特点是直接,适应性强,能涂在任何材料上,还可以在大零件的局部处理处涂敷。其学名称为炭素法。

第三种方法是“刷漆”,其学名称为油漆法。它采用黑色的乌光漆涂敷,适用于任何材料,但有时不易于清理。

另外,还有真空溅射钨、氧化铜等方法。

通过这些方法就为要处理的零件的表面披上了一层薄薄的外衣,这种外衣将帮助激光更好地与表面作用。

激光表面改性处理方法

激光表面处理是新兴的激光技术与历史悠久的金属热处理相结合的产物,是在材料表面施加极高的能量,使之发生物理化学变化,从而显著改变材料的硬度、强度、耐磨性、耐腐蚀性和高温性能等。它可以大大提高产品的质量,成倍地

激光表面处理工艺主要包括相变硬化、熔凝、涂敷、合金化、非晶化和微晶化、冲击强化等。

延长产品使用寿命和降低成本,取得巨大的经济效益。

激光用于表面处理有其独特的优点,金属对激光的吸收系数高,吸收过程发生在其表面 $0.01\mu\text{m}\sim 0.1\mu\text{m}$ 厚的薄层内。激光表面处理的深度决定于由表面向内部热扩散的距离,其值很小,且易于控制。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。对工件表面做局部处理,功率密度可准确控制,输入工件的能量小,工件的变形小,处理后表面可不再进行机加工或只需少量机加工。此外,激光没有化学污染,还具有易于传输、切换和自动控制的优点。

激光表面处理工艺主要包括相变硬化、熔凝、涂敷、合金化、非晶化和微晶化、冲击强化等。

(1) 激光相变硬化

激光相变硬化(如图 6.6 所示)是最先用于金属材料表面强化的激光处理技术,现在已基本成熟地用于工业生产。对于钢铁材料而言,激光相变硬化是在固态下经受激光辐照,其表层被迅速加热至一定温度以上,并在激光停止辐射后快速自冷却得到马氏体组织的一种工艺方法,所以又叫做激光淬火。适用的材料主要有铸铁、碳钢、合金钢和马氏体型不锈钢等。激光单道扫描后典型的硬化层深度为 $0.5\text{mm}\sim 1.0\text{mm}$,宽度为 $2\text{mm}\sim 20\text{mm}$ 。激光相变硬化的主要目的是在工件表面有选择性地产生局部硬化带以提高耐磨性,还可以通过在表面产生压应

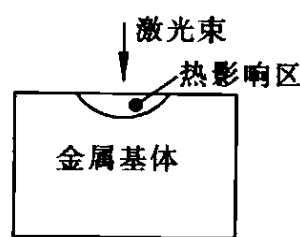


图 6.6 激光相变硬化

对邮票打孔器辊筒的表层进行激光固态相变硬化,处理后,打1000万张后仍可继续使用。与原来只能打50万张~150万张相比,每年直接经济效益为250万元~500万元。

力来提高疲劳强度。工艺的优点是简便易行,强化后零件表面光滑,变形小,基本上不需经过加工即能直接装配使用。硬化层具有很高的硬度,一般不回火即能应用。它特别适合于形状复杂、体积大、精加工后不易采用其他方法强化的零件。

北京邮票厂从瑞士进口的七色机是高速轮转印邮票机,打孔器辊筒原来只能打50万张~150万张,而后孔的质量严重下降,不能继续使用,距完全发挥七色机应有效率相差很远,直接影响邮票的发行量。清华大学和北京机电研究院专家对该邮票打孔器辊筒的表层进行了激光固态相变硬化,孔刃部硬度可达HRC60以上,处理后,打1000万张后仍可继续使用。与原来只能打50万张~150万张相比,每年直接经济效益为250万元~500万元。激光相变硬化还在发动机缸套、凸轮、齿轮、曲轴等零件上得到了广泛的应用。

(2) 激光表面合金化

激光表面合金化(如图6.7所示)是在高能束激光作用下,将一种或多种合金元素跟基材表面快速熔凝,从而使价廉材料表层得到预定的高合金特性的技术,即利用激光改变金属及合金表面化学成分的技术。

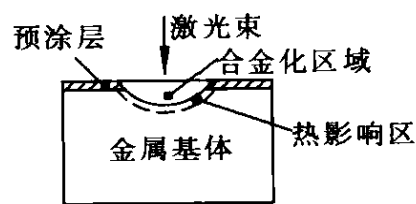


图 6.7 激光合金化

预涂合金可以采用粉末法、热喷涂法、镀层法、真空溅射法、粘涂法、爆炸结合法等施加合金,而后用激光照射进行合金化处理。

AVCO 公司用普通灰铸铁材料做成阀座,把钴、钨等粉末喷涂在阀座内壁,采用激光表面合金化仅需 15s 就获得 0.75mm 厚的合金层,大大降低生产成本延长了产品的使用寿命。

利用这种方法可以在低级金属零件的表面获得高级合金的性能,而且合金层的深度和宽度可以得到精密控制,施加合金用量较少,效率较高。由于激光加热层温度梯度大,故结合层窄、结合质量好,对基体金属性能的不利影响极小。

例如,低碳钢是一种很便宜、很容易得到的材料,但是它的耐腐蚀性却很差。我们可以先用喷丸处理将其表面清除干净,再将铝合金粉末用电弧喷涂到其表面,形成 20 μ m 厚的喷涂层,然后在大气中用激光使涂层熔化,并使表层的铝氧化,结果在表面形成带有氧化铝膜的铝涂层,且消除了喷涂层中的气孔,大大提高了其耐热和耐腐蚀性。

汽车发动机上的阀座,如果用特种合金做,成本很高。AVCO 公司用价格低廉的普通灰铸铁材料做成阀座,然后把钴、钨等粉末喷涂在阀座内壁,采用激光表面合金化仅需 15s 就可获得 0.75mm 厚的合金层,从而大大降低生产成本,同时又延长了产品的使用寿命。

(3) 激光熔敷

激光熔敷跟表面合金化相似,是采用激光加热,使基体材料仅表面一极薄层熔化,同时加入另外的合金成分并一起熔化后迅速凝固形成新的合金层。激光合金化与熔敷是同一种类型的工艺。它们的区别仅在于,合金化所形成的合金层的成分是介于施加合金与基体金属之间的某一中间成分,即施加合金受到较大或一定的稀释,而熔敷则是除较窄的结合层外,施加合金很少受到稀释,基本保持其原有成分及性质不变。这些区别可以由被施加材料、施加合金成分、施加形式及量和激光工艺参数的改变来达到。

激光合金化与熔敷是同一种类型的工艺。

基体材料可以是碳钢、铸铁、不锈钢、铝和铜等，涂层材料可以是钴、镍和铁基合金、银、碳化物、氧化铝和陶瓷等。激光熔敷法有预置粉末法和喷射粉末激光熔敷法两种。

预置粉末法(如图 6.8 所示)是在激光处理前,将一定厚度的合金粉末层置于基体之上,这是制造单道扫描涂层的最简单方法。

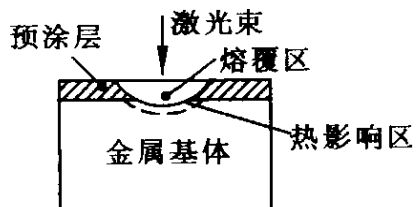


图 6.8 预置材料的激光熔敷

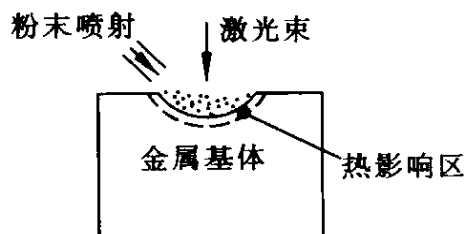


图 6.9 喷射粉末激光熔敷法

喷射粉末激光熔敷法(如图 6.9 所示)是用惰性气体将粉末喷向激光和材料的作用区,在激光的作用下,涂层材料在基材上形成一个熔池,喷射来的粉末附在此熔池的表面并受热熔化。激光通过此熔池加热基体,直至其表层实现冶金结合。

比之预置粉末法,喷射粉末激光熔敷工艺较为方便、实用,可适应各种形状、位置表面的涂敷,既可用于单道扫描涂敷,也可通过互相衔接的多道扫描实现较大面积的涂敷。喷射粉末激光熔敷法还有利于提高激光能量的利用率。预置粉末激光涂敷过程中的粉末熔化阶段,粉末对激光有高的吸收率,但粉末熔化只消耗部分激光能量。大部分激光能量用来加热基体,而激光对基体的加热是通过熔化的合金层进行的,合金层对激光的吸收率较低。喷射粉末法则不同,整个

激光冲击强化最重要的应用是局部强化焊接件及精加工后的工件,尤其适合于铝合金,它可以大幅度提高飞机紧固件周围区的疲劳强度。

熔池覆盖一层熔化中的合金粉末,它对激光有高的吸收率。

银的导电性很好,但价格昂贵,美国在铜上用激光熔敷银作为电接触材料,节省了大量贵金属,又可消除原来电镀工艺中的有毒化学物质,大大改善了生产环境。

用镍基合金制造航空发动机涡轮叶片,利用激光技术熔敷铬基合金后,提高了其耐热和耐磨耗性能,与过去的热喷涂工艺相比,缩短了生产时间,质量稳定,且消除了热影响作用导致的裂纹。

(4) 激光冲击强化

用很高的功率密度(约 10^6 W/cm^2)的激光,在极短的时间内使金属表面温度迅速上升,达到气化的程度,表面材料如此突然地被气化,基体金属就受到高压应力波的冲击而使材料表层得以强化(如图 6.10 所示)。

激光作用在材料表面能产生高强度冲击波,幅度大约为 10^4 Pa 。它足以使金属产生强烈的塑性变形,使激光冲击区的显微组织呈现位错的缠结网络。这种组织能明显提高材料表面硬度、屈服强度以及疲劳寿命。

激光冲击强化能改善钢及铝、钛合金的显微组织和机械性能(强度、硬度、疲劳性能等)。这种方法可用于强化精加工后部件的曲面、齿轮、轴承等,使强化区的裂纹扩展抗力增强。一般认为这种技术中最重要的应用是局部强化焊接件及精加工后的工件,尤其适合于铝合金,它可以大幅度提高飞机紧固件周围区的疲劳强度。

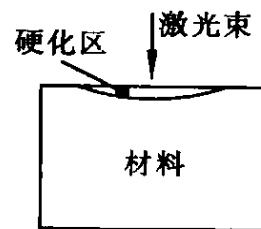


图 6.10 激光冲击强化

有人预测到 2000 年后热处理件总重量 0.5%~5% 将由高能密度的激光、电子束等加热进行处理,这将是一个极其广阔的市场。

激光表面改性的发展展望

激光作为一种强力、非接触、清洁的热源进入机械加工业以来,已成为一个新兴技术领域——高能密度束流加热表面改性处理中的生力军。虽然激光设备的一次性投资大,但其适应性强,而且激光器的发展也很快,从 1.5kW, 2.5kW, 5kW, 一直到现在 10kW, 20kW 的大功率激光器都已面世。有人预测到 2000 年后热处理件总重量 0.5%~5% 将由高能密度的激光、电子束等加热进行处理,这将是一个极其广阔的市场。

6.3 异军突起的电子束表面处理

相对于激光束而言,人们对电子束表面改性处理的了解可能就太少了,但作为高能束流表面改性的一支新军,它相对于激光束和离子束表面改性处理来说有自己独特之处。下面先让我们来看一看电子束是怎样产生的吧。

电子束的产生过程

电子束的产生过程如图 6.11 所示。在电子枪里,灯丝通电加热后,灯丝表面产生大量的热电子,在阴极和阳极之间的高压电场作用下,热电子加速向阳极方向高速移动,并获得很高的动能。其具体速度值取决于加速电压的高低,一

电磁透镜可使电子束流聚焦。

般可以达到光速的 $2/3$ 左右。在电磁透镜的作用下,可使电子束流聚焦;在偏转线圈的作用下,可使电子束发生偏转,从而在一定范围内进行扫描。一般将产生、加速及会聚束流的装置称为电子枪。电子枪的工作电压通常在几十到几百千伏之间。为防止高压击穿、束流散射及其能量减损,电子枪的真空度须保持在 $6.67 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以上。

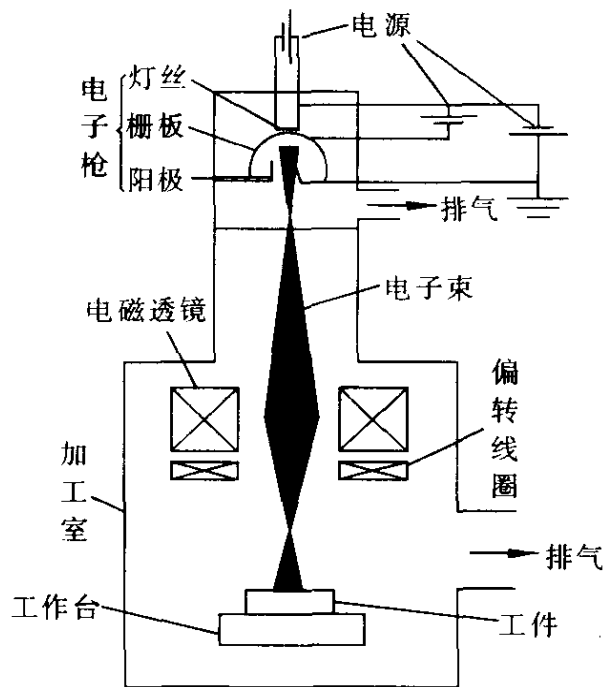


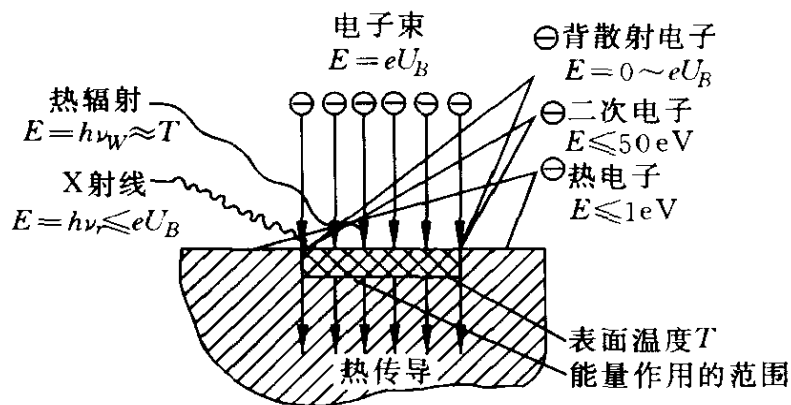
图 6.11 电子束的产生及作用过程示意图

电子束与固体的作用

前面我们介绍过,当一束离子束与固体表面作用时会产生许多有趣的现象,当一束电子束照射在固体表面时也会产生许多有趣的现象,不过电子的质量相对离子来说相差悬

一般将产生、加速及会聚束流的装置称为电子枪。电子枪的工作电压通常在几十到几百千伏之间。

殊,因此作用过程也有很大的区别。当一束动能为 eU_B 的电子束轰击固体表面时,以各种物理过程来传递其动能,如图 6.12 所示。当电子束轰击金属表面时,电子束的动能的 75% 转化为热能,大约 25% 的动能转化为电子背散射过程。而 X 射线、二次电子、热电子所引起的动能相对损失极少,不到 1%。另一方面,热辐射所占的动能比例亦低于 1%,与其他能束加工技术(例如激光束加工技术或等离子束加工技术)相比较,电子束的吸收层厚度取决于电子束的加速电压的强弱。一般而言,加速电压越高,电子的波长越短,则电子的动能越高,高动能电子穿透金属表层的厚度必然较大。因此,这两种能束的加热工艺存在很大的差别。



E —电子束和二次效应的能量

图 6.12 电子束与固体的交互作用

电子束表面改性

电子束表面改性技术是利用空间高速定向运动的电子

电子束比激光束更容易被固体金属吸收,电子束功率可比激光束大一个数量级;能量转换效率可达到 90%,约为激光的 10 倍。

束,在撞击工件后将部分动能转化为热能,对工件进行表面处理的技术。

电子束在真空条件下可同激光一样用于表面改性,大大提高工件表面的硬度和耐磨性,而且由于其加热时间极其短暂,所以可以使工件的变形控制到最小,甚至无变形,同时二者都可以用于一般的表面热处理。与激光表面处理相比,电子束表面处理具有高能量密度热源共有的特性,但加热原理完全不同,因此用于表面改性也存在差别。电子束加热时其入射电子束的动能大约有 75%可以直接转化为热能;而激光束加热时,其入射光子束的能量大约仅有 1%~8%可被金属表面直接吸收而转化为热能,其余部分基本上被完全反射掉了。因此电子束比激光束更容易被固体金属吸收,电子束功率可比激光束大一个数量级;激光束发生器是一种间接的能量转换器,而电子束发生器相当于一个直接的能量转换器,效率可达到 90%,约为激光的 10 倍。另外二者防护方法也不同,电子束照射时主要防护 X 射线;激光照射时,则要防护散乱的光。总之,在真空中进行表面改性时,电子束在能量利用方面要远比激光束优越。

电子束表面改性的方法跟前面提到的激光束表面改性相似,主要包括电子束淬火、电子束表面合金化、电子束熔凝处理等。

(1) 电子束表面淬火

电子束表面淬火亦称电子束相变硬化。其原理类似于激光相变硬化,它是利用高能量电子束快速扫描工件,使基体材料表层快速吸收能量而升温至钢的相变点之上,冷却后

电子束相变硬化的加热方式有两种：一种是单程扫描表面加热，另一种是重叠扫描加热。

发生马氏体相变而进行的表面强化。美国 1976 年曾将电子束表面淬火用于柴油机阀门凸轮推杆制造中，用于气缸底部球座部分的表面淬火。

电子束相变硬化的加热方式有两种：一种是单程扫描表面加热。此方法主要用于加热的宽度要求较小、需淬火表面积较小的工件，如活塞环的表面相变硬化。另一种是重叠扫描加热。这种方法主要用于需要加热的宽度较大、淬火表面积较大的工件，如曲轴、凸轮等零件中的表面相变硬化。若需进一步加大扫描宽度，可用搭接扫描的方式。不过应当注意调节相邻两个加热带彼此搭接的宽度，否则前面的加热带的硬化效果会被后面的加热回火，使相邻两个加热带彼此衔接部位处的硬度降低，从而造成淬火表面的硬度不均匀。

在电子束相变硬化处理中，可用两种方法来实现电子束与工件的相对运动。一种是直接移动电子束，而工件静止，电子束的移动可以通过偏转线圈的电流调节加以实施，其控制精度高，定位准确。另一种是电子束固定不动，移动工件来代替束扫描。其加热效果也很好。

(2) 电子束熔凝处理

电子束熔凝处理亦称为电子束重熔处理或电子束熔化处理。电子束熔凝处理是利用电子束辐照金属表面，使其迅速达到其熔点以上，形成过热状态，此刻整体金属尚处于冷态，而基体金属就成为熔化金属的“淬火剂”将其迅速冷却至室温。因电子束加热和冷却速度高达 10^4 度/s，故称之为快速熔凝，这与激光快速熔凝原理相似。电子束熔凝可以扩大合金的固溶度，还可以获得超细晶粒，并可以抑制元素的偏

高速钢冲孔模具经电子束快速熔凝处理之后,其冲孔件数由原来的大约 1.6 万件增加到 3 万~4 万件。

析,这就克服了普通冶金方法的弊病。

利用电子束熔凝处理,可以改善合金的表层组织。铸造合金一般都存在有氧化物、硫化物等夹杂和疏松。它们在表面层中会降低工件的疲劳强度、抗蚀性和耐磨性。用电子束将工件表面熔化到一定深度,使其中的氧化物、硫化物等夹杂溶解,借助电子束加热后的快冷可以得到细化的枝晶和细小的夹杂。

目前国内外电子束熔凝处理主要集中在工模具上。一般而言,常规模具热处理多是采用整体处理,其目的是为了获得一定强度的同时,保证服役时所需的韧性。但是有许多模具的工作刃口的工作条件在很大程度上与其内部的工作条件不同,因而需要在一定尺度的范围内改变表层的性能。40Cr5MoVSi 热变形模具钢在电子束快速熔凝处理后,形成了极细的组织,提高了碳化物的弥散度,并能改善合金元素及碳化物分布,在保持模具韧性的同时,使材料的表面硬度和热稳定性大大提高。

另外,还可以将电子束熔凝处理用于强化表面层。柴油机引擎活塞环经电子束熔凝处理之后,快速磨损试验和装车考核试验证明,其活塞环的磨损量明显减小,其使用寿命延长 3~6 倍。高速钢冲孔模具经电子束快速熔凝处理之后,其冲孔件数由原来的大约 1.6 万件增加到 3 万~4 万件。汽车用转缸式发动机中振动最厉害的顶部密封件的制造,采用了电子束熔融处理。密封材料是有贝氏体组织的铸铁,不仅要有一定的强度和韧性,还要使其侧面和端面具有抗磨性。将密封面用电子束熔化约 3mm 深,使其急冷而得到比任何

电子束表面合金化技术具有两大特点：一是能在材料表面进行各种合金元素的合金化。二是能在零部件需要强化的关键部位局部合金化。

铸件都细的渗碳体组织。

(3) 电子束表面合金化

电子束合金化原理跟激光合金化原理有许多相似之处。电子束合金化是采用高能量密度的电子束快速作用在金属表面上,通过精确控制电子束的功率密度和作用时间,将一种或多种合金物质快速熔入金属表面薄层熔区,使之发生物理变化或化学变化,从而使金属表面具有特定的合金成分的一种材料表面强化技术。

通常,在电子束表面合金化处理时,人们根据零部件的服役状况,进行具有各种特殊性能的合金物质的合金化,提高材料的耐磨、耐热、耐蚀及减摩性能等。该技术具有两大特点:一是能在材料表面进行各种合金元素的合金化,以改善材料的表面性能;二是能在零部件需要强化的关键部位选择性地局部合金化。

电子束处理是在真空中进行的,可对活泼元素材料进行合金化。例如铝的镍覆盖层电子束表面合金化,若严格控制热输入,在最佳规范区内,表面可得到很薄、均匀的镍层。

电子束涂覆处理的原理类似于电子束合金化处理。它是将可以改善工件表面性能的金属合金或金属化合物甚至陶瓷粉末用粘结剂涂敷于工件表面,然后用电子束加热熔融涂敷的粉末层,形成一层新的合金表层,并与未熔化的基体相熔接,且存在一明显的界面,不像表面合金化处理那样有明显的过渡层和涂敷物质的化学成分变化。

三束改性的装置应向专业化、稳定化的方向发展。

6.4 走向未来的三束改性处理

由于三束改性设备一次性投资大,操作相对较复杂,目前在工业中推广的仅限于激光相变硬化、小尺寸电子束热处理和中等功率的离子注入,所以,三束改性的装置应向专业化、稳定化的方向发展。例如汽车缸体、缸套的强化就可以采用专用的激光热处理设备,这在我国已开始形成规模。

设备的操作向着智能化、自动化和简易化的方向发展,实现对三束设备的精确控制,根据工件的欲处理的不同部位进行精确的操作。

另外,三束改性处理与其他表面工程技术相结合的发展越来越快。例如:激光和化学气相沉积结合可以进行激光化学气相沉积;激光和热喷涂相结合形成激光喷涂;热喷涂层经过电子束重熔后可以得到性能优良的复合涂层;离子注入和蒸发镀膜或溅射镀膜结合可以形成离子束辅助沉积镀膜,该技术既克服了离子注入层浅的不足,也改善了膜层与基体的结合力。所有这些技术都是综合相互的优点而弥补甚至消除各自的缺陷,这就展示了三束改性处理的巨大潜力。可以相信,不久这将成为一个崭新的高科技产业。

7

点石成金的电刷镀技术

7.1 概 述

一块光亮的鹅卵石经专业技术人员对其进行表面处理后,再用一支棉套包裹的笔状刷子,蘸上一种无色透明的水性溶液在石头表面一刷,刷上的部位马上金光灿灿,待整个鹅卵石全部刷完,鹅卵石就变成了一块光彩夺目的包金宝石。也许你认为这太神奇了,但是,请你相信,石头表面上的金子的确是地地道道的纯金,绝对达到99.99%。同样的道理,我们可以把鸡蛋镀成金蛋。如果,我们在长方形的铁块或铜块上刷镀上述溶液,那么,我们获得的将

电刷镀技术可在磨损零件的表面刷镀上一层耐磨合金,恢复零件的尺寸精度与几何形状精度,使其获得第二次甚至第三次生命,而耐磨性比原件还强。

是金条!这不是天方夜谭,这就是高新科技——电刷镀技术的功劳。

而且电刷镀技术绝不止是镀金,“点石成金”更重要的含义是形容它的技术升值。例如,一件从国外花几万甚至几十万美元进口的精密贵重的机器零件,当零件表面磨损十分之几甚至百分之几毫米时,这件零件就不能使用了。如果没有新的零件换上去,整个机器就要停机,如果这台机器是流水线的组成部分,整条流水线就要停产,由此而引起的停产损失往往比零件本身的价值高出成千上万倍!如何使这件损伤的零件康复如新或起死回生呢?电刷镀技术就是为机器零件治病的灵丹妙药。人们在磨损零件的表面刷镀上一层耐磨合金,恢复零件的尺寸精度与几何形状精度,用购买新品几十分之一到几百分之一的钱就可使其获得第二次甚至第三次生命,而耐磨性比原件还强。修复一个零件就救活了一台机器,甚至一条生产线,从这个意义上说,电刷镀技术确实能“点石成金”、“起死回生”。这是科技专家的功夫所至,它体现了知识经济(智力经济)的价值。

电刷镀技术是表面工程的重要组成部分,是国家“九五”期间重点推广的新技术项目。它在国家经济建设中发挥了巨大的作用:广大科技人员用电刷镀技术修复了数以万计的机器零件,解决了国家重点工程中众多进口设备、大型设备、流程设备、精密设备零部件的维修难点,避免了无数次的停产损失,创造了几十亿元的经济效益。在我们走向 21 世纪之际,人们将更加深入地研究、应用电刷镀技术,使这枝科技之花伴随着 21 世纪的光芒,开放得更加绚丽多彩。

一台刷镀电源,通常由强电电路、弱电电路和过载保护电路三部分组成。

7.2 电刷镀技术的基本原理

安全、轻便的电源设备

电刷镀电源的外观如图 7.1 所示。



图 7.1 电刷镀电源外观示意图

一台刷镀电源,通常由强电电路、弱电电路和过载保护电路三部分组成。强电电路的作用是把 220V 或 380V 的交流电,经过桥式整流电路后,变为 0V~30V 连续可调的低压脉动直流电,由面板上的两个电源接线柱输出,供电刷镀时使用。输出电压的大小,可通过面板上的电压调节旋钮调节。面板上的电压表、电流表可显示刷镀时的电压、电流值。

弱电电路主要由 6 位数字显示的安培小时计电路组成。安培小时计可计量电刷镀过程中消耗的电量。根据法拉第电解定律,电刷镀过程中消耗的电量跟还原的金属多少有线性关系。这就是说,电刷镀时镀层的厚度可用法拉第电解定律间接地计算出来。因此,安培小时计的 6 位数字显示的安

电刷镀电源使用的是低压直流电,一台输出电流为 100A 的电刷镀电源,其体积仅相当一台微波炉的尺寸。

培数,实际上代表了镀层的厚度,这就为我们控制刷镀层厚度提供了依据。

过载保护电路的作用是,当输出电流超过额定电流时(例如输出短路),可以在 0.01s 的时间内切断主电路,避免烧坏电源器件。当排除过载原因后,电路可自动恢复正常工作。

由此可以看出,由于电刷镀电源使用的是低压直流电,而且有过载保护电路限制了电流超载,所以对操作人员是十分安全的。一台输出电流为 100A 的电刷镀电源,其体积仅相当一台微波炉的尺寸。由于携带比较方便,我们可以轻松地把电刷镀电源带到工厂的机器旁修复损伤的零件,甚至不用把零件从机器上拆下,只要把损伤的部分露出来,就能把零件刷镀好。这是一种多么方便高效的工艺啊!

形状多样的镀笔

镀笔是电刷镀的专用工具,其镀笔把通过导线跟电源的正极相连接,笔身与工件相接触。由于零件形状各异,所以镀笔笔身的形状必然多种多样,以便与零件表面形状更好地吻合。例如刷镀平面时,可用平面镀笔;刷镀轴类外圆时,可用月牙形镀笔;刷镀孔类表面可用圆柱形镀笔。不论镀笔的形状如何变化,但其基本结构都是一样的。镀笔的基本结构见图 7.2。

我们把镀笔笔身的主要组成称之为阳极。阳极通常采用高纯细石墨材料制造。只要把石墨块做成各种各样的形

镀笔外面的棉包套起到存储镀液、隔离阴阳极和防止杂质污染镀层的作用。

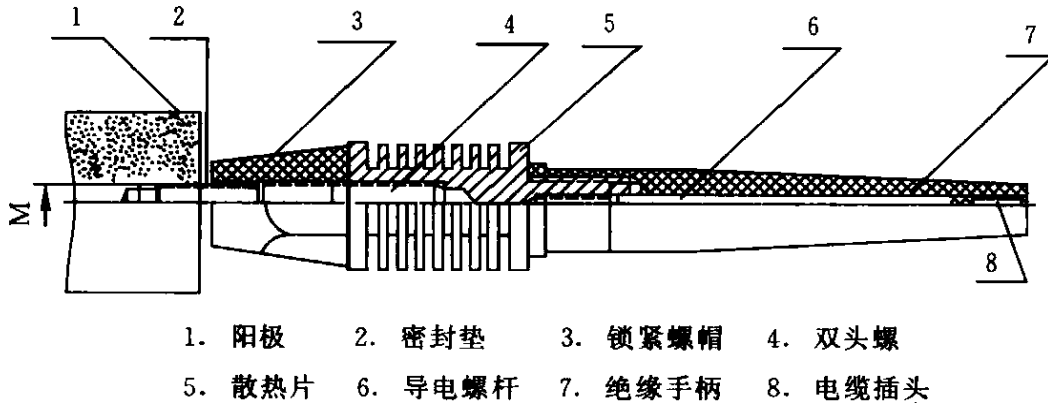


图 7.2 镀笔的结构

状,就能包裹出适应不同形状零件的镀笔。石墨阳极的外面包裹的是一层脱脂棉,这层脱脂棉的主要用途有三项:一是吸收存储镀液;二是隔离阴阳极,防止石墨直接碰到零件时产生短路打火;三是防止石墨上掉下的杂质、石墨泥进入刷镀表面,影响镀层与基体的结合强度。脱脂棉的外面包裹一层涤棉套或的确良布,其作用是防止脱脂棉掉毛、脱落,便于在零件表面刷拭。

镀笔把通常用工程塑料制成,靠近笔身的部位有铝制散热器,它可将刷镀电流产生的热量及时散发掉。镀笔把的芯部有金属杆,一端连接石墨阳极,另一端则通过导线连接电源的正极接线柱。

简单明了的电刷镀原理

电刷镀技术基本原理见图 7.3。

电刷镀时,电源的正极接镀笔,镀笔为阳极。电源的负

在电刷镀过程中，成千上万的离子同时发生还原反应，所以就形成了镀层。

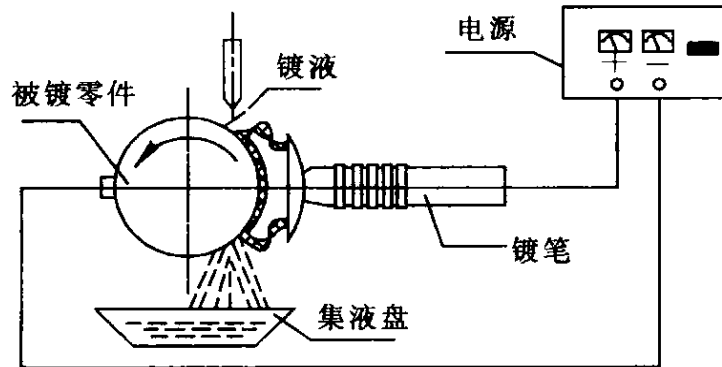


图 7.3 刷镀技术工作原理

极接零件，零件成为阴极。操作者手持镀笔，蘸满镀液，以一定的相对运动速度在零件表面上刷拭，并保持适当的压力。这样，在镀笔与零件接触的那些部位，镀液中的金属离子在电场力的作用下，扩散到零件表面，并在这些零件表面（阴极）获得电子被还原成金属原子，这些金属原子沉积结晶就形成了镀层，随着刷镀时间的增长镀层增厚。

电刷镀的基本原理，可以用下面这个公式表示：



式中， M^{n+} ——金属正离子；

n ——该金属的化合价数；

e ——电子；

M ——金属原子。

该公式表示的是一个金属离子的还原过程，在电刷镀过程中，成千上万的离子同时发生还原反应，所以就形成了镀层。

电刷镀能取得“点石成金”、“起死回生”的效果，关键是依靠五颜六色的镀液。科技人员已发明出了近 200 种电刷镀溶液。

7.3 五颜六色的镀液

电刷镀能取得“点石成金”、“起死回生”的效果，关键是依靠五颜六色的镀液。镀液是个儿孙满堂的大家族，而且每一个儿孙都身怀绝技，各有各的本领。不同的镀液有不同的颜色，例如金镀液是无色透明的，铜镀液呈蓝紫色，快镍镀液是深绿色，而特殊镍镀液是浅绿色，钢镀液为淡黄色，酸性铜镀液呈蓝色，镉镀液为棕色，钴镀液为暗红色。合金镀液也有其鲜明的色彩，如酸性镍钴镀液呈黑绿色，铁镍镀液显棕色，钴钨镀液为紫红色，铅锡镀液呈黄色，巴氏合金镀液为深蓝色等。镀液的颜色是由于金属离子的价态不同或金属离子与络合剂形成的结构不同而造成的。所以五彩斑斓的颜色为我们准确识别镀液提供了依据。

仅仅识别是不够的，核心的问题是开发。从事电刷镀技术的人常说：“设备是基础、镀液是关键、工艺是先行”，可见镀液在电刷镀中的地位和作用是多么重要。具体地说，要获得高的沉积速度，致密牢固的镀层质量，满足各种工况需要的镀层性能，都离不开高质量的电刷镀溶液。随着电刷镀技术的发展，科技人员已发明出了近 200 种电刷镀溶液，这就意味着我们能够刷镀出近 200 种单一金属或合金镀层，为机械零件的修复或改变其表面性能（防腐性、耐磨性、减摩性、导电性、导磁性、装饰性等）提供了广泛的物质基础，为最佳镀层设计提供了丰富的选择余地。我们不难看到，电刷镀溶液和工艺的发展将成为 21 世纪在零件表面获得新材料的重

开发各种金属、合金电刷镀溶液都是为了让其富含各种金属或合金阳离子,以便在阴极发生还原反应,从而形成各种金属镀层或合金镀层。

要方法。下面介绍一些电刷镀溶液的基本知识。

溶液的基本原理

要弄清什么是溶液,首先要弄清什么是溶剂?什么是溶质?我们把凡是能溶解其他物质的液体叫溶剂。凡是能溶解在溶剂中的物质叫溶质。例如:水能溶解食盐(NaCl),水就是一种非常好的溶剂;食盐(NaCl)就是溶质。溶质溶解在溶剂里得到的均匀、澄清、透明的液体叫溶液。如硫酸镍(NiSO_4)溶解在水中,得到清澈透明的绿色液体,其中硫酸镍(NiSO_4)是溶质,水是溶剂,绿色液体就是硫酸镍水溶液。电刷镀使用的溶液绝大多数为水溶液。

进一步研究溶液可以发现,某些溶质在溶解状态下能导电,我们称其为电解质。不能导电的溶质称非电解质。电解质溶于水后会由于水的作用电离成带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子。如硫酸镍就是一种电解质,它在水中电离成金属镍阳离子 Ni^{2+} 和硫酸根阴离子 SO_4^{2-} 。这种含阳离子和阴离子的溶液称之为电解质溶液,电刷镀镍镀液就是一种电解质溶液,其中富含金属镍阳离子 Ni^{2+} ,这种 2 价的镍离子到达零件表面(阴极)后,在阴极上获得 2 个电子,就可还原成镍原子。我们开发的各种金属、合金电刷镀溶液都是为了让其富含各种金属或合金阳离子,以便在阴极发生还原反应,从而形成各种金属镀层或合金镀层。

在电刷镀条件下镀层既致密又镀积得非常快,其奥妙可用“包”、“刷”二字概括。

电刷镀液的主要特点

电刷镀技术是电镀(槽镀)技术的新发展。电刷镀和槽镀相比,镀液中的阳离子浓度高,使用的电流密度大。如果使用电刷镀溶液的阳离子含量并以大电流密度进行槽镀,所得到的镀层非常粗糙,甚至表面会被“烧焦”。而在电刷镀条件下则镀层既致密又镀积得非常快。其奥妙可用“包”、“刷”二字概括。

(1)“包”。电刷镀溶液大多数是金属有机络合物或螯合物的水溶液。如前所述,某种金属的电刷镀溶液必须富含该种金属的阳离子。人们为了使镀液中的金属阳离子含量多而且稳定,在镀液中加入了一些称为络合剂和螯合剂的有机物添加剂。这些添加剂的作用就是能网络、包覆住金属阳离子,使镀层的结晶致密。奥妙之一在一个“包”字。

(2)“刷”。镀笔与工件一定要有相对运动,也就是说奥妙之二在一个“刷”字。电刷镀零件时,零件表面沉积的金属镀层,完全依靠镀液中的金属阳离子还原而来,因而配制的镀液离子含量非常高,因为是在刷,所以允许使用大电流密度,电流密度高说明提供给金属阳离子的电子多,所以还原的金属原子多,宏观上表现出镀层的沉积速度快。

除以上主要特点外,大多数镀液接近中性,性能稳定,工作范围宽。考虑到电刷镀多为手工操作及镀液应用的合理性,大多数镀液的 pH 值控制在 4~10,通常约为 7,接近中性。因此,使用起来十分安全。镀液能在比较宽的电压范围

电刷镀溶液大致可分为三类：① 预处理溶液；② 电刷镀溶液；③ 退镀溶液。这三类溶液对机械零件的作用可简单形象地用“洗澡”、“穿衣”、“脱衣”来比喻。

(6V~20V)和温度范围(10℃~50℃)内有效使用,性能稳定,使用时一般不用调整金属离子浓度和酸碱度。

镀液不燃、不爆、无毒、腐蚀性小。由于电刷镀溶液是水溶性溶液,所以不会燃烧,不会爆炸。除金、银镀液外均不使用氰化物,所以无毒性。其实,现在已研制出不含氰化物的金、银镀液。镀液的酸碱度接近中性,所以腐蚀性亦很小。这就为运输、存储、使用、管理带来很大方便,对环境也不会造成大的危害。当然,这绝不意味着使用后的旧镀液可以乱泼、乱倒,从环境保护的角度要求,仍须对废旧镀液进行认真的处理。

电刷镀溶液的分类及作用

电刷镀溶液大致可分为三类：① 预处理溶液；② 电刷镀溶液；③ 退镀溶液。这三类溶液对机械零件的作用可简单形象地用“洗澡”、“穿衣”、“脱衣”来比喻。下面将具体分析各类溶液的作用。

(1) 常用预处理溶液

对零件表面进行预处理,就像给零件“洗澡”。是电刷镀不可缺少的必要工序,预处理质量的好坏,直接影响镀层与零件的结合强度。因此,这个“澡”一定要洗彻底。通常分两步进行,用专业术语讲就是“电净”和“活化”。

① 电净溶液

电净的实质是对工件表面进行电化学除油。电净时,采用阴极除油,即把工件接电源负极,镀笔接电源正极,利用工

对氢气敏感的材料不宜作电净预处理液,它会引起材料氢脆(人们把氢气进入高强合金钢零件,引起零件在工作中的突然断裂现象叫氢脆)。

件表面(阴极)析出的大量氢气把油膜撕裂,同时由于电净溶液对油的乳化和皂化作用,以及镀笔对工件表面的擦拭作用,就像人们用香皂和毛巾洗手一样,可达到良好的除油效果。这种方法除油速度快、效果好,但对氢气敏感的材料不宜采用,它会引起材料氢脆(人们把氢气进入高强合金钢零件,引起零件在工作中的突然断裂现象叫氢脆)。

为避免材料的氢脆,可采用阳极除油,即把工件接电源正极,镀笔接电源负极。利用工件表面析出的氧气撕裂油膜。由于阳极除油时氧气的析出量比阴极除油时氢气的析出量少 $1/2$,所以阳极除油速度相对较慢。同时,由于阳极除油对工件表面金属有刻蚀作用,所以阳极除油不适宜有色金属。

为了达到更好的除油效果,还可采用阴极除油与阳极除油交替进行的联合除油。

对铸铁材料表面进行电净时,可在电净液中加入 $5\text{mL}\sim 10\text{mL}$ 的水基清洗剂,效果会更好。

② 活化溶液

活化的实质是对工件表面进行电解刻蚀和化学腐蚀。活化时,工件接电源正极,镀笔接电源负极,利用电化学刻蚀作用和化学腐蚀作用除去工件表面的锈蚀、氧化膜或疲劳层。

活化液分为强活化液和弱活化液,强活化液又有硫酸型活化液和盐酸型活化液。硫酸型活化液可用于各种金属,尤其是镍、铬、不锈钢、耐热合金。其作用比较温和,正、反极都可使用。盐酸型活化液比硫酸型活化液作用强烈,也适用于各种金属,主要是铸铁、碳钢、铅及其合金,只能反极性使用。柠檬酸型活化液属弱活化液,反极性使用,作用温和,有溶解

电刷镀液有近 200 个品种,意味着机械零件有 200 套外衣可供选穿,根据零件的环境条件,需要什么样的外衣,就穿什么样的,真是一个十足的富家子弟!

石墨和碳化物的能力。因此,通常在钢铁零件强活化之后,再用柠檬酸活化液吸附出工件表面的碳黑,使工件显露银白色的新鲜表面,以利提高镀层与基体的结合强度。通常有色金属仅用弱活化液活化后即可刷镀。

(2) 常用电刷镀溶液

如前所述,电刷镀零件,犹如给零件穿上外衣,那么电刷镀溶液有近 200 个品种,就意味着机械零件有 200 套外衣可供选穿,根据零件的工作环境和外界条件,需要什么样的外衣,就穿什么样的外衣,真是一个十足的富家子弟!

我们不可能将 200 件外衣即 200 种镀液一一介绍给大家,这里仅选几种最常用的镀液,从它的物理、化学、力学性能,向读者做简要的介绍。

① 特殊镍镀液

特殊镍镀液酸味。20℃时的密度 $\rho=1.21\text{g}/\text{cm}^3$,电导率 $G=0.153\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,无闪点,无强烈腐蚀性。

特殊镍镀液可在不锈钢、铬、镍、钢、铁、合金钢、铸钢、铸铁、铜、铝以及其他高熔点金属基体表面获得结合良好的镀层,但沉积速度慢,所以一般用特殊镍镀液作打底层,厚度 $2\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 。特殊镍镀层致密、孔隙率小、硬度高、耐磨性好,亦可作为防腐和耐磨镀层。

单一特殊镍镀层的厚度范围是 $0.03\text{mm}\sim 0.05\text{mm}$,超过该厚度范围的镀层会出现开裂,影响镀层的各项性能指标。

② 快速镍镀液

快速镍镀液呈中性略偏碱性, $\text{pH}=7.5\sim 8$ 。镀液呈蓝绿色,有氨水气味。20℃时的密度 $\rho=1.72\text{g}/\text{cm}^3$,电导率

对电气性能要求高、而又与绝缘材料直接接触的零件上镀银应慎重,因为银原子会沿材料表面滑动和向内部渗透。

$G=0.166\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$,快速镍镀液是电刷镀技术中应用最广泛的镀液之一。镀层具有多孔倾向和良好的耐磨性,在钢、铁、铝、铜和不锈钢等金属表面都有较好的结合力。该镀液主要用于恢复尺寸和做耐磨层,是一种质优价廉的镀液。

工艺规范对快速镍镀液的使用性能有明显影响,如不适当地增大工作电压,在包裹材料与石墨阳极的界面处会很快出现较多的阳极泥,影响石墨阳极的导电性,降低电效率。

③ 碱性铜镀液

碱性铜溶液呈弱碱性, $\text{pH}=7\sim 8$,呈蓝紫色,有氨水气味。在 20°C 时的密度 $\rho=1.13\text{g}/\text{cm}^3$,电导率 $G=0.142\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。是电刷镀最常用的镀液之一,由于其镀积速度快,常用作快速恢复尺寸镀层,也常作为过渡镀层、钎焊底层、导电层和防渗层、防氮化层,也是很好的装饰镀层。

④ 银电刷镀液

银系白色金属,密度 $10.5\text{g}/\text{cm}^3$,熔点 961.93°C ,沸点 2212°C 。它可锻可塑,具有良好的热导性和高的电导率,焊接性能好,易于抛光,有较强的反光能力。

银镀层广泛应用于仪器、仪表、电子、电力工业中,以提高零件或导线的导电性;银镀层可作为反光镀层,餐具和工艺品、艺术品的装饰镀层。但在对电气性能要求高、而又与绝缘材料直接接触的零件上镀银应慎重,因为银原子会沿材料表面滑动和向内部渗透。与橡胶制品接触的零件也不宜镀银,因橡胶中含有硫,会使银层变黑。

电刷镀工艺中常用无氰银镀液,该镀液的耗电系数 $0.018\text{A}\cdot\text{h}/(\text{dm}/\mu\text{m})$,工作电压 $3\text{V}\sim 5\text{V}$,阴阳极相对运动

铜镀层可作为减摩层提高工件抗粘着磨损的能力;在铅的表面,刷镀铜经扩散后,是优良的轴承合金,具有良好的抗蚀性和减摩性。

速度 $4\text{m}/\text{min}\sim 12\text{m}/\text{min}$, 每升镀液中含银量可达 $180\text{g}/\text{L}$, 镀层厚度可达 0.2mm 。镀层结合力好,在汽轮发电机、供电系统和工艺保护方面都有大量成功的应用。

⑤ 金电刷镀液

金是黄色光亮的金属,密度 $19.3\text{g}/\text{cm}^3$,熔点 1064.4°C ,沸点 2807°C 。金的硬度低,有极好延展性和可塑性,易于抛光。

金的标准电极电位比铁、铜、银更正,故对铁、铜、银为阴极保护层。电刷镀金镀层晶粒细密、孔隙率低,可获得厚度小于 $1\mu\text{m}$ 的镀层,在机械上用作减磨或提高抗微动磨损的镀层。

这种镀液中含有游离氰,使用过程中要注意防护。镀液中含金量约 $2\text{g}/\text{L}$ 。最近研制出无氰电刷镀金镀液,含金量可达 $30\text{g}/\text{L}$ 以上。

⑥ 铟电刷镀液

铟是银白色金属,密度 $7.3\text{g}/\text{cm}^3$,熔点 156.6°C ,沸点 1450°C 。铟的硬度极低,布氏硬度 HB 仅为 2。

铟在干燥大气中很稳定,不易失去光泽。铟是一种具有良好自润滑性的金属,它对润滑油氧化时所生成的有机酸具有良好的抵抗能力。铟通常溶于酸或氢氧化钠溶液中。

铟镀层可作为减摩层提高工件抗粘着磨损的能力;铟镀层具有优良的抗盐水腐蚀的能力,用在舰船、收音机和沿海设施上;在铅的表面,刷镀铟经扩散后,是优良的轴承合金,具有良好的抗蚀性和减摩性。

(3) 常用退镀溶液

退镀溶液就是前面讲的“脱衣”,即去掉过量或不合要求

电刷镀有其独到的工艺特点,可用3个“刷”字概括。

的镀层,可采用退镀溶液来达到这一目的。电刷镀的退镀液主要用于退铬、镍、锌、铜、钴、铁等镀层。这里特别说明的是,所有退镀液都会腐蚀锌、镉、锡、铅等等金属。镍的退镀液也可以退铬,但它严重腐蚀钢和铜。看来“脱衣”并不是一件轻松的事情,我们要尽量避免这种情况的发生。事实上,退镀液应用的也很少,所以就不赘述了。

7.4 电刷镀工艺

电刷镀工艺的特点

顾名思义,所谓电刷镀就是在通电的情况下,用镀笔蘸上镀液在零件表面上刷拭,镀层就被刷到零件表面上去了。由此可见,电刷镀有其独到的工艺特点,可用3个“刷”字概括。

(1) 电刷镀的特点之一是“刷”。指的是镀层是靠镀笔蘸上镀液“刷”上去的,零件表面哪里需要镀层,就在哪里刷。而不用像槽镀那样,把零件整个浸在镀槽中。这样,零件大小可不受镀槽尺寸的限制。再大的零件,只要把需要镀的表面露出来,就能刷上去。另外刷镀不受零件形状的限制,只要镀笔能触及到的地方,就能镀得上,它不需要槽镀那样的各种挂具,非镀表面也不用遮蔽。

(2) 电刷镀的特点之二也是“刷”。这个“刷”指的是镀的动作,镀笔在刷的过程中,必须与零件(被刷表面)保持一定的相对运动速度和一定的压力,快了或慢了,轻了或重了

刷镀层获得的是超细晶结构。晶粒越细小,单位体积内的晶粒数就越多,晶界就越长,抗变形能力就越强,镀层致密,硬度增高,耐磨性增强。

都刷不好。所以不能乱刷,必须经过专业技术培训才能刷。保持相对运动速度是电刷镀区别于电镀的最大特点。

第一,镀层的形成是一个断续结晶的过程。因为镀液中的金属离子仅在镀笔与零件接触的部位才能获得电子,被还原成原子。由于镀笔的运动,还原不可能连续进行,限制了晶粒的长大和排列。因此,刷镀层获得的是超细晶结构。就是说晶粒越细小,单位体积内的晶粒数就越多,晶界就越长,抗变形能力就越强,宏观表现为镀层致密,硬度增高,耐磨性增强。例如冶金炼出来的镍硬度较低,而电刷镀获得的镍镀层硬度很高,而且比45钢淬火后的耐磨性还好,其原因就是超细晶结构所致。

第二,由于相对运动,还使电刷镀产生的热量十分容易散发,这就有可能使用更大的电流密度,为金属离子提供更多的电子,从而提高镀层的沉积速度。

第三,由于相对运动,在阴极过程中产生的氢气也容易被驱赶掉,从而减少金属零件的“氢脆”。

第四,相对运动对溶液起搅拌作用,使溶液的浓度、电流密度在被镀表面上不断变化,克服浓差极化现象,使更多的金属离子有机会还原沉积。

(3) 电刷镀的特点之三还是“刷”。这个“刷”指的是“刷子”即镀笔。刷子有大有小,形状各异。适应不同零件的表面。刷镀造纸烘缸表面时,刷子的长度达2m长,而刷镀零件小孔时,刷子的直径可细到1mm。刷子的材料通常采用高纯细石墨,可以方便地制出各种形状。当刷子太大时,为了减轻重量,刷子的材料也可用不锈钢板代替。刷镀贵重小

极性选择、电压和镀笔相对运动速度是刷镀时的三个重要工艺参数。

零件时,刷子材料可选用铂铱合金。不论大刷子还是小刷子,它与刷镀电源配合,具有体积小、重量轻、携带方便、操作简单、便于现场使用的特点。

电刷镀的典型工艺过程

电刷镀的典型工艺过程见表 7.1。在实际刷镀过程中,可根据镀件的材料、表面热处理状况、工件尺寸及镀层厚度、工件技术要求及工况条件等因素,正确选择极性、电压(电流)、相对运动速度等工艺参数和镀液,科学地进行镀层技术设计,合理地安排工艺顺序,可在电刷镀典型工艺过程的基础上,增加或减少相应的工序。

表 7.1 电刷镀典型工艺过程

工序号	工序名称	工序内容、目的	使用镀液(举例)	备注
1	表面准备	去除油污、修磨表面、保护非镀表面		
2	电净	电化学去油	电净液	极性一般正接
3	强活化	电解刻蚀表面,除锈、除疲劳层	2号活化液	极性反接
4	弱活化	电解刻蚀表面,去除碳钢表面碳黑	3号活化液	极性反接
5	镀底层	镀好底层提高界面结合强度	特殊镍镀液	极性正接
6	镀尺寸层	快速恢复工件尺寸	快镍镀液	极性正接
7	镀工作层	达到尺寸精度,满足表面性能要求	镍钨合金镀液	极性正接
8	镀后处理	吹干、烘干、涂油、低温回火、打磨、抛光等		根据需要选择

注意:表 7.1 所列工艺过程的每道工序间都需用清水

电刷镀主要是手工操作,所以相对运动速度是电刷镀最不容易掌握的参数。

冲洗干净上道工序的残留镀液。在电刷镀过程中,如工件镀层已经发热,则需注意用相近温度的温水冲洗,以免内应力过大,造成镀层脱落。

电刷镀主要工艺参数的选择

影响镀层质量的工艺参数较多,这里仅对电压、相对运动速度、温度的影响和选择原则作一概述。

(1) 刷镀电压

刷镀电压的高低,直接影响着溶液的沉积速度和镀层质量。当电压偏高时,刷镀电流相应提高,使镀层沉积速度加快,易造成组织疏松、粗糙。由于电流大,发热量也增大,从而使镀液温度升高,镀层沉积速度进一步加快,同时镀层表面很容易干燥。在这种情况下,不仅镀液浪费大,阳极烧损严重,而且容易使镀层粗糙发黑,甚至过热脱落。当电压偏低时,不仅沉积速度太慢,而且同样会使镀层质量下降。所以,为了保证得到高质量的镀层和提高生产效率,应按每种溶液确定的电压范围灵活使用。

(2) 镀笔与工件的相对运动速度

由于电刷镀主要是手工操作,所以相对运动速度是电刷镀最不容易掌握的参数。

相对运动速度太慢时,镀笔与工件接触部位发热量大,镀层易发黑,局部还原时间长,镀层生长太快,组织易粗糙。若镀液运送不充分,还会造成局部离子贫乏,组织疏松。

相对运动速度太快时,会降低电流效率和沉积速度,形

为了防止镀笔过热,在刷镀厚镀层时,应同时准备几支镀笔轮换使用。

成的镀层虽然致密,但内应力太大,易脱落。相对运动速度通常选用 $8\text{m}/\text{min}\sim 12\text{m}/\text{min}$,但又要结合零件的大小、被镀表面形状、使用镀笔的大小和形状等具体情况而定。例如当零件不能动且形状又较复杂,而只能镀笔动时,相对运动速度自然会比较低。

(3) 电刷镀的温度控制

① 工件温度

在刷镀操作的整个过程中,工件的理想温度是 $15^{\circ}\text{C}\sim 35^{\circ}\text{C}$,最低不能低于 10°C ,最高不宜超过 50°C 。

② 镀液的温度

镀液的使用温度应保持在 $25^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 范围内,这不仅能使溶液本身的物理化学性能(如 pH 值、电导率、溶液成分、耗电系数、表面张力等)保持相对稳定,而且能使镀液的沉积速度、均镀能力和深度能力及电流效率等始终处于最佳状态,并且所得到的镀层内应力小、结合性能好。

③ 镀笔的温度

由于石墨阳极本身有一定的电阻,加上电极反应的热效应,时间长了就会使镀笔发热,温度升高。石墨阳极长时间在较高温度下使用,表面就会烧损和腐蚀,烧蚀下来的泥状石墨,附在阳极与包套之间,使电阻增大,从而使镀笔温度进一步升高。如此恶性循环,后果是镀积速度逐渐降低,镀液被污染,镀液中部分物质挥发,成分改变,这样就不可能得到高质量镀层。

为了防止镀笔过热,在刷镀层厚时,应同时准备几支镀笔轮换使用,并定时将镀笔放入冷镀液中浸泡,使其温度降

世界主要工业国家,每年由于腐蚀和磨损造成的损失约占国民经济总产值的3%~5%,这是一个多么巨大的损失啊!

低。镀笔的散热器部位应保持清洁。

7.5 电刷镀技术的应用范围

电刷镀技术能在我国获得广泛应用,取得巨大的经济效益,其根本原因是这项技术符合我国国情。我国有几万亿元的设备资产和几千亿美元的进口设备,真所谓是一个设备大国。但是,请记住,设备多,意味着设备的损坏也多,因为只要设备运转就会伴随着磨损的发生。腐蚀更是无孔不入,不管设备是运转还是存放,腐蚀都会发生,除非与周围环境彻底隔离。据发达国家统计,世界主要工业国家,每年由于腐蚀和磨损造成的损失约占国民经济总产值的3%~5%,这是一个多么巨大的损失啊!我国是发展中国家,节约能源、节约材料、节约资金、保护环境既是我们的传统美德,又能降低企业生产成本,提高产品竞争力,还符合国家可持续发展的根本大计。应用电刷镀技术修复大设备零件的局部损坏,可以用最小的投入使整个设备得以祛病强身、延年益寿。电刷镀技术及整个表面工程技术若在全国广泛应用,形成一个再制造的大产业,那么每年可减少3000万元损失,每个企业可直接降低4%的生产成本,这正符合我们的建国方针。更深层的意义还在于,电刷镀技术有着巨大的潜能,经过深入的开发,与其他表面技术复合应用,一定能在21世纪为国民经济的腾飞作出应有的贡献。下面介绍电刷镀技术的主要应用范围,并列举一些成功应用的实例,以达到举一反三、抛砖引玉的目的。

某高速轧机,变速箱中的 16 根齿轮轴有 8 根轴径磨损。如果由国外进口,每根单价 3 万美元。有关专家用刷镀技术恢复了轴径的精度。

恢复磨损零件的尺寸精度和几何形状精度

北京首钢总公司第二线材厂的高速轧机,是由比利时进口的二手设备。该机变速箱中的 16 根齿轮轴有 8 根轴径磨损。据了解,该齿轮轴如果由国外进口,每根单价 3 万美元。有关专家不仅用刷镀技术恢复了轴径的尺寸精度,而且为了延长这些齿轮轴的寿命,还把 16 根轴全部进行了刷镀钢处理,可有效地减少轴径的磨损。

燕山石化公司化工二厂聚丙烯车间的造粒机组是聚丙烯生产线上的重要设备,造粒机组由日本进口,年产 11.5 万吨聚丙烯产品,每天创造产值 40 多万元。1988 年 1 月,由于机组 Z3501 主减速机箱体主轴承座孔严重偏磨,轴承烧损抱死在主动齿轮轴上,使机组停产。为了减少停产造成的损失,必须尽快修复损坏的减速机。主动轴可以拆下来进行修复,但箱体受拆装空间、修复时间、定位基准、精度等因素的影响,不能从现场拆运出来。有关专家发挥刷镀技术的优越性在现场修复了箱体,同时也用刷镀技术修复了主动轴。用在修复上的时间仅 7h,修复费用不到 2000 元。经过生产运行考验,该机组减速机的刷镀修复部位镀层结合良好,没有出现任何故障。

填补零件表面的划伤沟槽、压坑

增压器缸体是原冶金工业部燕郊金刚石制品厂制造金

价格相当于 1t 黄金的某大型龙门双柱立式车床,38 个表面都有不同程度的划伤和磨损,施工人员用电刷镀技术修好了机床的全部划伤和磨损。刷镀的全部费用仅 5 万元。

刚石的主机设备上的重要零件,在设备检修时不慎将金属屑带入缸体造成划伤。缸体内径 460mm,缸体重 820kg,外形不规则,很难用其他方法修复。而用刷镀技术,只用半天时间就填平了划伤,成本费仅 120 元,而缸体在 20 世纪 80 年代初的出厂价为 1.5 万元。这就是说,用 100 多元就救活了 1.5 万元的零件。

更有令人叫绝之事。唐山水泥机械厂 1960 年由德国进口的大型龙门双柱立式车床,进口价格相当于 1t 黄金,号称华北第一大机床。经过 20 多年的使用和唐山大地震的摧残,到 1984 年几近报废,38 个表面都有不同程度的划伤和磨损,施工人员用电刷镀技术,修好了机床的全部划伤和磨损。再加上工厂对机床控制电路的改造,使这台机床起死回生。刷镀的全部费用仅 5 万元。为此,当时的国家经济委员会专门发了文件并在唐山召开了“应用电刷镀技术修复大型设备现场会”,意在把电刷镀技术的应用推向全国。

补救加工超差产品

1988 年 8 月,首钢冶金机械厂承造的首钢第一炼钢厂连铸设备,因 7.5t 钢包回转台的柱塞尺寸小了 0.12mm 而影响整个设备的安装试车工期。第一炼钢厂的连铸设备是由瑞典专家监制,我国自己生产的,技术要求十分严格。柱塞全长 1333mm,直径 520mm,材料为 40Cr,超差后曾采取镀硬 Cr 的办法补救,但没能达到预期目的。为了保证厂里能按时安装试车,组织人员连夜刷镀,仅用 12h,就将柱塞修复完

过去在生产中加工超差的产品只好报废,自从有了电刷镀技术之后,凡是加工超差的零件几乎都用刷镀修复,使工厂的成品率大大提高。

毕,刷镀面积达 122.5dm^2 。修复完成后,厂长和总工程师亲自到现场组织了检测,对修复质量表示满意。

山西电力修造厂有一根重 600kg 的吸风机主轴,长 4.5m ,由于加工超差,急需补救。由于轴太长,无法电镀,又由于径向跳动不能大于 0.25mm ,采用焊接和热喷涂,不仅费工费时、修复费用高,而且难以保证其技术要求。我们应用刷镀技术,2人用了4个工作日就修复好了。不仅保证了修理质量和技术要求,而且节约了修理费用。

潍坊华丰机器厂是一个生产发动机的大厂,产品出口到许多国家。过去在生产中加工超差的产品只好报废。自从有了电刷镀技术之后,凡是加工超差的零件几乎都用刷镀修复,使工厂的成品率大大提高。

强化零件表面

用电刷镀技术不但可以修复磨损零件的尺寸,而且可以起到强化零件表面的作用。作者首先把电刷镀技术用于坦克零件的修复,由于坦克的传动机构是对称布置的。因此,一侧安装电刷镀修复品作为试验件,另一侧安装新品作为对比件。通过测量跑车前后零件尺寸的变化来计算磨损量,进行耐磨性对比,这种方法最实际、最可靠,也是最可信的。经 8000km 试车使用,刷镀修复轴承内外圈配合面共 17 件、30 个表面,跑车后,有 18 个表面的尺寸仍然在新品标准尺寸公差带内,其余 12 个表面尺寸虽然超出了新品尺寸公差带,但仍在中修免修极限尺寸范围内。与 5 件新品的 12 个表面

在制造行业中,热锻模具、冷压模具、注塑模具的用量大,制造周期长,成本高。因此,模具的修复和延寿有重要意义。

相比,相对耐磨性要高 6.5 倍。变速箱主轴轴承座的磨损是新品的 1/9。侧减速器主动轴花键键侧面和变速箱主轴花键键侧面磨损都不大,键宽尺寸大于中修免修最小极限尺寸,仍可使用一个中修期以上。因此可以说,镍及镍合金刷镀层具有较高的耐磨性,平均起来,刷镀件是新品相对耐磨性的 4.3 倍。试验表明,镀层的结合强度适应重载车辆的要求。

在制造行业中,热锻模具、冷压模具、注塑模具的用量大,制造周期长,成本高。因此,模具的修复和延寿有重要意义。技术人员利用刷镀能强化零件表面的优点,修复大量的模具型腔。有些新模具为了延寿,可在模具型腔表面刷镀 0.01mm~0.02mm 的非晶态镀层,可使寿命延长 20%~100%。

提高零件表面的导电性

山东齐鲁石化公司 30 万吨乙烯工程是国家重点建设项目,该公司氯碱厂的烧碱生产设备是由日本设计制造的。由于日方的失误,使得在烧碱生产中,电解槽汇流铜排的实际工作温度将超过设计允许的最高温度。因此,应采取在汇流铜排接头部位镀银的方法,以减小电阻,降低温升。最后与日方达成协议,日方赔偿镀银费用,铜排接头部位镀银工作由我方承担。汇流铜排由 328 块宽、厚、长短不一的紫铜板组成,最短的 1005mm,最长的 6570mm。要求在每块铜板的两头搭接部位镀上 250mm×400mm,厚 15 μ m~20 μ m 的银

把刷镀技术应用在计算机工程中,在电路接点处进行刷镀金处理,既能保证接点处有很小的接触电阻,又能防止接点处金属氧化造成断路。

层,累计需镀 954 个表面,6470dm²,用槽镀显然不行。技术人员采用电刷镀技术现场施工,及时完成了表面镀银任务,还节约了大量的白银,避免了长途运输,保证了设备的按期安装、按期投产。

中国科学院计算所为了提高大型计算机的工作可靠性,把刷镀技术应用在计算机工程中,他们在电路接点处进行刷镀金处理,既能保证接点处有很小的接触电阻,又能防止接点处金属氧化造成断路。

提高零件的耐高温性能

热电厂汽轮机上下箱体的结合面长期在 550℃ 高温下工作,时间长了,由于往往会因热腐蚀而漏气。箱体的尺寸有 1 间房子大小,结合面的长度可想而知,要想把上下箱体的结合面都修得光洁平整是十分困难的,而用电刷镀技术就要容易得多。首先经过测量,把结合面上的低凹部位找出来,然后在低凹部位刷镀上铜,最后在整个结合面上刷镀一层镍找平,这样就相当于在上下结合面间加上了一个金属垫,使其密封十分可靠,北京第一热电厂的一台汽轮机箱体就是用电刷镀修复的。

钢铁工业中浇铸钢锭的结晶器是一个由紫铜材料制成的易损件。钢水从结晶器流过时,要求结晶器既要散热性好,又要耐磨性好。首钢总公司炼钢厂为延长结晶器的使用寿命,在铜结晶器的表面刷镀薄薄的一层镍,这样对散热性

在难钎焊材料表面上刷镀某些镀层后,钎焊将变得非常容易。

能影响不大,而对耐磨性则提高较多。

改善零件表面的钎焊性

把一些难钎焊材料用钎焊的方法连接在一起,是十分困难的。而在这些难钎焊材料表面上刷镀某些镀层后,钎焊将变得非常容易。在用刷镀修复机床导轨深度划伤的沟槽时,往往需要钎焊锡铋合金。如果在铸铁导轨划伤处直接钎焊锡铋合金,由于锡铋合金对铸铁的润湿性不好,钎料很难流满沟槽各处。而当在铸铁导轨划伤处先刷镀一层镍和一层铜之后,再钎焊锡铋合金,由于锡铋合金对铜的润湿角很小,钎料很容易流满沟槽处,使钎焊变得容易且有较高的结合强度。用刷镀把钎焊层夹在中间的工艺被叫做“夹钎镀”。“夹钎镀”是修补沟槽快而省的方法,其重要原因就是刷镀铜层改善了铸铁导轨的钎焊性。

烟台某厂一只发泡用的纯镍滚筒是从法国进口的,该筒长1m多,直径200mm,筒壁仅0.2mm,上面刻满了各种花纹。由于工作中不慎,将筒壁捅了一个约 4cm^2 的洞,不知如何修复。为此,我们用一块0.2mm厚的铜皮作补钉,在铜皮上钻出花纹来,再把铜皮周围钎焊上锡,在滚筒破口周围的镍上刷镀铜,在镀层上也挂上锡;再把铜皮贴好在滚筒破口处,用电烙铁加热,铜皮就钎焊在镍滚筒上了;用小锉修理铜皮周边,使其与滚筒光滑过渡,最后在滚筒的铜皮上刷镀镍层。纯镍滚筒就修补好了。

试验证明,在滑动摩擦表面或齿轮啮合表面上刷镀 $0.6\mu\text{m}$ ~ $0.8\mu\text{m}$ 的铜镀层时,可以降低摩擦因数,有效地防止高负荷时产生的粘着磨损,具有良好的减摩性能。



图 7.4 在西陵长江大桥鞍座底板上电刷镀减摩铜镀层

减小零件表面的摩擦因数

当需要零件表面具有良好的减摩性时,可选用铜、锡、铅锡合金、巴氏合金等镀层。试验证明,在滑动摩擦表面或齿轮啮合表面上刷镀 $0.6\mu\text{m}$ ~ $0.8\mu\text{m}$ 的铜镀层时,不仅可以降低摩擦副的摩擦因数,而且可以有效地防止高负荷时产生的粘着磨损,具有良好的减摩性能。海军某舰队潜艇变速箱的齿轮就是用电刷镀铜锡合金的办法克服粘着磨损的。

西陵长江大桥是一座悬索桥,支撑悬索的鞍座分别放在长江两岸约百米高的桥墩上,悬索上吊着上万吨重的桥梁,因此,整个桥梁板的重量就通过悬索压在了鞍座上,最后压在桥墩上。在建桥过程中,为了调整力的平衡,必须多次移

在鞍座底面刷镀镍镀层、铜镀层及喷洒液体减摩添加剂,使大桥鞍座顺利推移到位,保证了大桥按时通车,在我国建桥史上写下了新的一笔。

动鞍座,上万吨的正压力造成的摩擦力是很大的,而在百米高空能提供的克服摩擦力的推力是有限的。因此,要想推移鞍座,只有减小鞍座底面与桥墩顶面间的摩擦因数。摩擦力等于正压力乘以摩擦因数,摩擦因数小了,摩擦力也就小了,所需的推移力也就小了。国外的办法是在上述摩擦副间加上几千枚滚针,把滑动摩擦改为滚动摩擦,这个方案虽好,但对鞍座的制造工艺要求太高,费用也大。我们的办法是,先在鞍座底面刷镀镍镀层以防止鞍座生锈,再在镍镀层上刷镀铜镀层,最后在摩擦副间喷洒液体减摩添加剂,形成复合减摩涂层。该技术成功地使大桥鞍座顺利推移到位,保证了大桥按时通车,在我国建桥史上写下了新的一笔。

提高零件表面的防腐性

当要求零件具有良好的防腐性时,可根据防腐要求和零件工作条件选择镀层。按防腐的原理,可把镀层分为阳极性镀层和阴极性镀层。所谓阴极性镀层,就是指镀层金属比零件基体金属的电极电位正,在形成微电池腐蚀时,镀层是阴极,零件基体是阳极。其防腐原理主要依靠镀层金属本身的致密性和抗氧化性保护零件不受腐蚀。但是这种阴极保护层一旦出现裂纹或剥坑,就会加速基体金属的腐蚀。这类镀层有金、银、镍、铬等。所谓阳极性镀层,就是指镀层金属比零件基体金属的电极电位负,在形成微电池腐蚀时,镀层作为阳极,以牺牲镀层金属来达到保护基体金属的目的。这类镀层有锌、镉等。

可以把阴极性镀层和阳极性镀层交替刷镀,通过刷镀多层金属防腐层,以获得更优良的耐腐蚀性能。

某厂为航空工业部制造的3个大型精密齿轮,由于工作上的疏忽,在齿轮制造好验收时,才发现齿轮端面忘了发蓝处理工序(所谓“发蓝”就是在钢铁表面制备一层致密的蓝黑色氧化膜,保护钢铁零件表面不生锈)。人们急中生智,用电刷镀技术在齿轮端面刷镀上一层镍作防腐层,其效果比发蓝还好,将坏事转化为好事。



图 7.5 在大齿轮上电刷镀防腐镍镀层

在实际应用中,可以把阴极性镀层和阳极性镀层交替刷镀,通过刷镀多层金属防腐层,以获得更优良的耐腐蚀性能。

精饰零件表面

刷镀层也可以作为装饰性镀层来提高零件表面的光

北京站出口有一块新闻显示牌,其上“新华社快讯”五个大字呈古铜色,每个字约一米见方,镶在蛋青色的衬板上,格外典雅、醒目。这五个大字就是刷镀出来的。

亮度或工艺性。如果在金属制品或首饰上刷镀金、银,就会使这些制品更为珍贵。也可以在一些金属、非金属制品上进行仿古刷镀。例如,在秦兵马俑上刷镀仿青铜色,不仅使非金属的陶瓷或陶土俑显露出金属的色泽,而且刷镀上去的斑斑锈迹使兵马俑如刚出土的文物,让人真假难分,深受国外宾客的喜爱。北京站出口东侧有一块电子新闻显示牌,其上书写了“新华社快讯”五个苍劲有力的大字。大字呈古铜色,每个字约一米见方,镶在蛋青色的衬板上,格外典雅、醒目。这五个大字就是刷镀出来的。卢沟桥抗日战争纪念馆各展厅,每一部分的大字标题都是用灰色塑料板切割出来的,我们把它刷镀成古铜色,显得十分庄重。天津平津战役纪念馆的馆名则是由于电刷镀金镀层而闪闪发光。

电刷镀技术应用于设备维修的实例不胜枚举,其应用的范围也远不止上述 10 个方面,这里提到的一些例子也不过是挂一漏万。

7.6 电刷镀技术的新进展及展望

随着高新科技的发展和对电刷镀技术的深入研究,电刷镀技术已经有了许多新的进展,沿着电刷镀技术的发展方向,不难看到电刷镀技术的前景。下面就此问题做一些介绍。

全自动刷镀电源是根据镀液的种类、零件表面状况等,通过电源计算机控制质量、沉积速度及厚度变化。镀层性能将上一个新台阶。

电刷镀设备的进展

电刷镀设备是随着电刷镀工艺的需要而不断发展的。为了使电刷镀设备更轻便、适宜现场刷镀的需要,已经设计了逆变式刷镀电源,其体积、重量明显减小,逆变电源的重量仅为普通电源重量的 $1/2\sim 1/3$ 。采用逆变技术,使得脉冲刷镀也变得容易多了。脉冲刷镀的电源提供的刷镀电流是一个个可调的方波,其方波的多少、宽窄、高低都是可调节的,甚至一个周期内几个正方波、几个负方波也是可调节的。这样就为控制镀层的质量提供了方便的条件。将来全自动刷镀电源就是要根据镀液的种类、刷镀中金属离子的含量及其变化,以及被镀零件表面状况等,通过电源计算机控制系统自动调整金属离子的还原速度和晶粒的成长过程,从而控制镀层的质量、沉积速度及厚度变化。到那时手工操作的灵活性将被保留下来,而手工操作的盲目性和随意性将被克服,镀层质量更加可靠,镀层性能将上一个新台阶。

电刷镀溶液的进展

现在刷镀溶液的品种比过去有了较多的增加,而一些新品种镀液还在不断诞生。例如:镜面镍镀液,可使镀出的镍镀层有如镜面一样光亮照人;稀土镀液能明显提高镀层质量;非晶态镀液可在常温下镀出非晶态镀层。大家知道,金属通常是通过冶炼获得,冶炼出来的金属是由一个个晶粒结

复合镀液是一个重要的发展方向。

晶而成。既然是由结晶而来,那么不免会带来晶态的各种缺点,如晶粒粗大、组织疏松、晶格上存在大量的空穴、位错等。但如果人为地将晶粒缩小到不能称其为晶粒的尺寸(约 10^{-10} m级),则称这种结构为非晶态。非晶态通常通过急冷来获得,其冷却速度要达到 10^6 °C/s以上。而现在通过镀液的配制,可使刷镀出来的镀层呈非晶状态。既然不是晶态,也就克服了晶态的各种缺点。因此,非晶态镀层具有致密、强度高、硬度高、耐磨损、耐腐蚀等优点。

复合镀液是一个重要的发展方向。在常规镀液中加入一些高性能的固体微粒,使这些微粒均匀地悬浮在镀液中,并在刷镀时与金属离子共沉积,以获得复合镀层。如果这些固体微粒是人造金刚石、金属陶瓷(氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化铬等),复合镀层将变得十分耐磨。如果这些固体微粒是二硫化钼、石墨、聚四氟乙烯等,复合镀层的减摩性就会大大增强。如果这些固体微粒是纳米材料,则复合镀层就会有纳米材料的一系列优点。总之,这是一种获得复合材料的新方法。展望未来,高沉积效率、高涂层性能、多功能用途及多种非晶、纳米材料的复合镀层都会应运而生。由于刷镀新材料的出现,刷镀将不仅仅用于维修,而且会更多地延伸到材料工程、制造工程甚至是微电子工程中去。这种简易获得优质材料的全新工艺将更加完善、成熟。

电刷镀工艺的进展

目前的电刷镀工艺是镀笔在零件上不停地刷拭。如果

在工艺上,电刷镀技术与其他表面处理技术的复合运用,是电刷镀工艺的重要发展方向。

使镀笔阳极与零件脱离接触,而仅靠两块玉石支撑着镀笔,使镀笔与零件表面保持一定的距离,且靠玉石在已镀表面不断地摩擦,再用液压泵把镀液由镀笔向零件表面喷洒,这就是摩擦电喷镀。用摩擦电喷镀镀复合镀层有很大的优越性。如果连支撑的玉石块也去掉,不再摩擦已镀表面,这就是流镀。试想,如果通过改变电场强度、镀液浓度、阴阳极的相对运动速度等因素,电刷镀就变成了电喷淋镀。电喷淋镀使工艺更简单,镀层更均匀,沉积效率也会更高,这种工艺也就更适合大批量零件的表面处理。

在工艺上,电刷镀技术与其他表面处理技术的复合运用,是电刷镀工艺的重要发展方向。下面介绍几种复合运用的工艺:

① 电刷镀技术与热喷涂技术复合。用热喷涂层迅速恢复尺寸,然后在涂层上刷镀,以堵塞喷涂层孔隙,降低表面粗糙度和获得需要的涂层性能。

② 电刷镀与钎焊技术复合。在一些难钎焊材料上镀铜、锡、银、金等镀层,然后再行钎焊,可解决难钎焊金属表面或两种性能差异很大的金属表面钎焊难题。修复机床铸铁导轨划伤最有效的“夹钎镀”,就是典型应用。

③ 电刷镀与激光重熔技术复合。在某些情况下,为提高刷镀的结合强度,或为提高工件材料的表面性能,可采用先刷镀金属镀层或合金镀层,再进行激光重熔。

④ 电刷镀与激光微精处理技术复合。在一些重要摩擦副表面镀工作层,然后再用激光器在镀层表面打出有规则的微凸体和微凹体,这些凸、凹体不仅自身得到强化,而且还有

电刷镀技术与计算机工程的结合,可发展成智能电刷镀技术。电刷镀技术与材料工程的结合可创新出高耐磨、抗高温、耐高寒、耐腐蚀、低摩擦的多种复合材料。

良好的储油能力,从而提高了摩擦副的耐磨性。

⑤ 电刷镀与粘涂技术复合。对于一些大型零件上的深度划伤、沟槽、压坑,在不便于堆焊、钎焊、热喷涂的部位,可先用粘涂耐磨胶填补沟槽,待胶固化后,再在胶上刷镀金属镀层,填补时可使用导电胶。

⑥ 电刷镀与离子注入技术复合。为进一步提高刷镀层的耐磨性,可在镍镀层、镍钨镀层、铜镀层上注入氮离子。因为氮与铜或镍不易形成稳定的化合物,而主要以间隙原子滞留在铜或镍晶格原子的间隙处,打破了平衡相图中元素的比例,有利于阻止位错移动,因而使镀层得到强化。

⑦ 电刷镀与减摩剂技术复合。在电刷镀耐磨与减摩镀层后,再添加减摩添加剂。可获得十分明显的减摩效果。汕头海湾公路大桥、西陵长江大桥都成功地使用了该技术。

复合绝不是两种技术的简单叠加,而是以最佳协同效应为目标,进行合理的镀层设计。

电刷镀技术与计算机工程的结合,可发展成智能电刷镀技术。电刷镀技术与材料工程的结合可创新出高耐磨、抗高温、耐高寒、耐腐蚀、低摩擦的多种复合材料。电刷镀技术与生物工程结合可用于人的牙齿、骨骼的人造关节。电刷镀技术与先进制造技术结合,可使新品零件大幅度延寿或表面快速成型。当然电刷镀技术用得最多的还是维修工程,试想如果用电刷镀技术能修复全国由于磨损、腐蚀而报废设备零件总量的 1/100,那都将是多么可观的价值啊! 如果我们用绿色循环再制造工程的观点来发展电刷镀技术,那么一个零件就可以多次制备电刷镀层,使零件多次重新获得新生,这不

如果用电刷镀技术能修复全国由于磨损、腐蚀而报废设备零件总量的 1/100,那都将是多么可观的价值啊!

就是其利倍增的效益吗!

总之,电刷镀技术的研究应用方兴未艾。回顾过去,成果丰硕,形势喜人,在高新技术推广中独树一帜,贡献巨大,领尽风骚;展望未来,芳龄不老,前程似锦,在知识经济大潮中不断创新,天地广阔,大有作为。

8

喷枪射彩虹,零件换新装 的热喷涂技术

1993年的一天,长江三峡葛洲坝工程局急电致作者领导的研究所:工程局所属一艘大型挖泥船的发动机在施工中由于润滑系统缺油而导致第三连杆轴颈严重磨损、拉伤,因无配件被迫停机,损坏的连杆轴长2m,直径约200mm,询问能否修理?能否派人到现场修理?研究所的专家们凭着多年的经验承接了此项任务,并立即派人携带设备奔赴现场。经实地观察、检测,双方确定如下会诊意见:损伤的零件是中速柴油发动机曲轴,材料牌号为KSF35,相当于35号锻钢;连杆轴的标准尺寸为轴径195mm;轴颈表面失效的形式是润滑不良

一台因无曲轴配件而停工的挖泥船,技术人员采用电弧喷涂技术仅用两天就把损坏的曲轴修好。

造成的粘着磨损,沟槽最深处达 1.2mm;该曲轴属大型精密零件,修复方法要防止零件变形;曲轴轴颈修复层应具有良好的耐磨性、较高的结合强度、硬度和抗疲劳性能,修复层最好能够有利于润滑。专家们通过综合评估各种方案,最后确定采用电弧喷涂技术修复曲轴的方案。

首先对曲轴损伤部位进行表面预处理,即对待修表面及周围油污进行清洗,而后用特制的加长刀杆车刀,车去轴颈表面疲劳层,再用 60°螺纹刀在轴颈表面车出螺纹。

第二步进行电弧喷涂金属涂层,先用铝青铜喷涂底层,再用 3Cr13 钢丝喷涂工作层。曲轴在 C650 大型车床上慢速转动,电弧喷枪沿轴颈法线方向喷射,并沿轴线方向轻轻摆动,轴颈表面预处理后的尺寸为直径 192mm,要求的基本尺寸为 195mm,考虑到加工余量,喷涂尺寸至直径 199mm。

喷涂后用专用车刀车削加工,留下 0.8mm 磨削余量,而后在曲轴磨床上将曲轴直径磨至标准尺寸 195mm。

双方技术人员仅用两天时间便完成了对曲轴的抢修工作。经检验,轴颈表面涂层致密,无气孔,无砂眼,无起皮,非常光滑;现场喷涂的试片,用锤击法检验,无裂纹,无起皮,说明结合良好。曲轴检验合格后立即装机试车,先空转 24h,然后加载运转,在运转 10 天、1 个月、3 个月时进行了分解检验,喷涂层表面光洁、致密、无剥坑、无起皮、磨损甚微。3 年后作者派专人进行回访,结果挖泥船工作正常,修理后的曲轴完好无损,挖泥船每天 24 小时连续工作,每小时挖泥 720m³,充分发挥了技术性能。

近 20 年来热喷涂技术发展很快,热喷涂技术以其方法的多样性、涂层种类的广泛性和良好的经济性,在机械制造和设备维修领域得到了广泛的应用。

如果当时不抢修此轴而购买新轴,出厂价为 1400 万日元,加上运费、关税等约需人民币 120 多万元,从订购到交货需 3 个月以上,其停产损失更为可观;而用电弧喷涂技术修理该轴,各种费用总合 3.5 万元,仅为曲轴价格的 3%。

采用热喷涂技术修复损伤零部件的例子不胜枚举。热喷涂技术是通过喷涂的方法在零件表面涂敷一层材料,以修复零件表面损伤或对零件表面进行强化和预保护,从而满足零件表面的尺寸恢复、耐磨、耐蚀、抗氧化等功能要求。近 20 年来热喷涂技术发展很快,热喷涂技术以其方法的多样性、涂层种类的广泛性和良好的经济性,在机械制造和设备维修领域得到了广泛的应用。

8.1 热喷涂技术原理

从小孩儿向墙上摔泥巴谈起

很多人都见过小孩儿往墙上摔泥巴,也许读者小时候就有这方面的经验:和泥巴时水加得多一点使泥巴稀一些、粘一些,摔泥巴的时候用力大一点,墙皮粗糙一点,泥巴打在墙上后形成的泥饼会和墙面牢牢地粘在一起而不易脱落,反之,泥巴比较干,摔泥巴的力量小、墙面太光滑或有许多灰尘时,打在墙上的泥饼就容易掉下来。热喷涂过程其实和向墙上摔泥巴有很许多相似之处。

最早的金属热喷涂技术专利如图 8.1 所示。利用热源

热喷涂技术是以一定形式的热源使喷涂材料雾化并高速喷射到零件表面上形成涂层的方法。高速喷射时如一道彩虹,非常壮观。

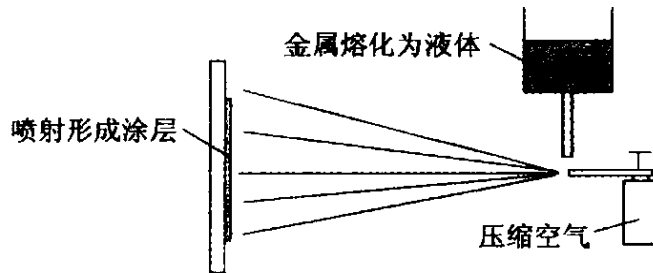


图 8.1 最早的金属热喷涂技术专利示意图

将熔点很低的金属熔化为液态,再用外加的压缩空气气流吹拂液态金属,使其雾化并喷射到零件表面,从而得到金属的喷涂层。最初的热喷涂装置比较笨重和原始,效率不高,但却包含了热喷涂技术的基本原理和过程。此后热喷涂技术随着喷涂热源、喷涂装置、喷涂材料、喷涂工艺的发展而不断完善,并逐步成为制造和维修领域的重要技术手段。

热喷涂技术是以一定形式的热源将粉状或丝状、棒状的喷涂材料加热至熔化或部分熔化状态,同时用气流使其雾化并高速喷射到经过预处理的零件表面上形成涂层的方法,其目的是通过涂层来改善零件的表面性能。喷涂过程中,喷涂材料从喷枪的焰流中喷射出来,如同一道彩虹,非常壮观。热喷涂的基本过程如图 8.2 所示。

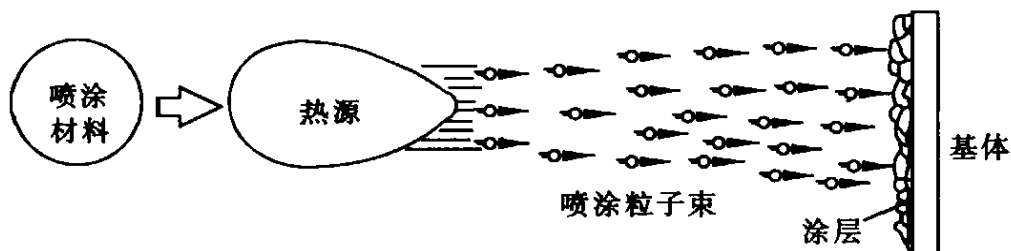


图 8.2 热喷涂过程示意图

喷涂层一般是由变形颗粒、气孔和氧化物夹杂所组成。应采取工艺措施,尽可能减少涂层中的氧化物夹杂和气孔,改善涂层的结构和性能。

热喷涂涂层是如何形成的

热喷涂涂层是由经喷涂聚集在基材表面上的熔滴颗粒组成。喷涂颗粒连续不断地射向基材表面,发生撞击、变形、冷凝收缩,最后形成新涂层。其形成过程如图 8.3 所示。变形颗粒与基材表面之间,以及颗粒与颗粒之间通过机械的嵌合,即所谓的“抛锚效应”堆叠在一起形成涂层。

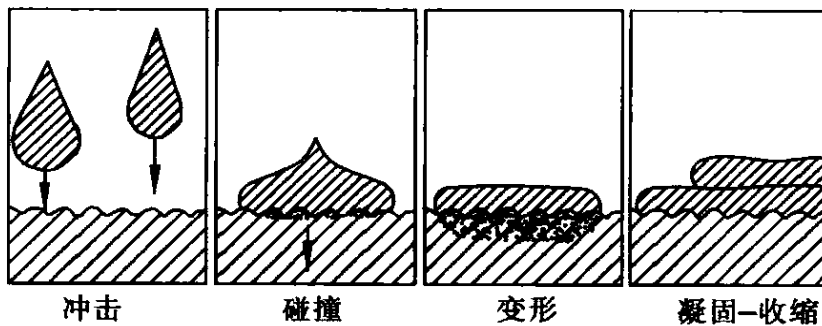


图 8.3 热喷涂涂层形成过程示意图

在涂层形成过程中,受热喷涂条件的影响,有时会产生各种孔隙。如图 8.4 所示。图 8.4(a)、(b)是粒子变形后不完全重叠产生的孔隙;图 8.4(c)是基材上的凹坑没有填满。在喷涂过程中,由于熔滴在飞行过程中与周围气体发生化学反应,使熔粒表面产生氧化物。因此,喷涂层一般是由变形颗粒、气孔和氧化物夹杂所组成。应采取工艺措施,尽可能减少涂层中的氧化物夹杂和气孔,改善涂层的结构和性能。

采用高温热源,使粒子充分熔化并提高喷涂粒子的飞行速度,出现了喷涂层与基体之间,以及喷涂层颗粒之间微区冶金结合的组织,使涂层结合强度明显提高。

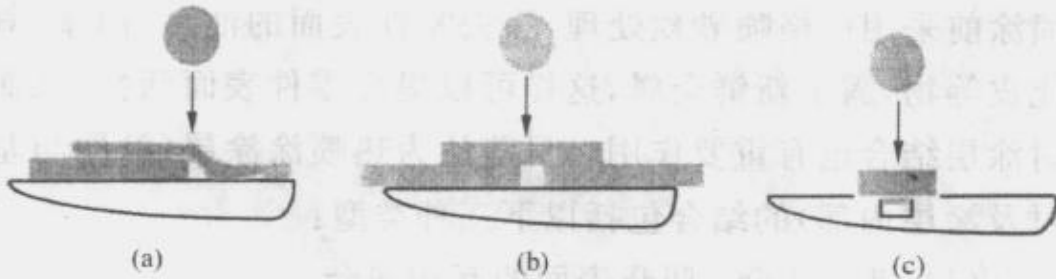


图 8.4 涂层孔隙形成示意图

热喷涂涂层与基体表面结合得牢不牢

读了前段热喷涂涂层的形成过程,人们最关心的是喷上去的涂层材料会不会从基体上脱落。

热喷涂涂层的结合包括涂层与基材的结合,以及涂层颗粒间的内聚结合。热喷涂发展初期,人们认为喷涂层与基材的结合就像泥巴打在墙面上一样,为机械结合,即机械的嵌合。零件表面经粗化处理(如喷砂、车螺纹、滚花等),可以增大喷涂层与基体的接触面积,从而提高涂层与基体的机械结合强度。

随着热喷涂技术的发展,采用了高温热源,使粒子充分熔化并提高喷涂粒子的飞行速度,尤其是开发了新型喷涂材料——镍包铝一类的复合粉末,这种材料受热后能发生放热效应,熔融的合金粉末在飞行过程中不是越来越凉,而是越来越热。当熔滴到达零件表面时,这种放热反应还可以持续几微秒。这样,就出现了喷涂层与基体之间,以及喷涂层颗粒之间微区冶金结合的组织,而使涂层结合强度明显提高。

目前认为热喷涂涂层的结合原理包括三种类型即机械、冶金和物理吸附。

喷涂前采用严格喷砂预处理,除去零件表面的油污、油漆、氧化皮等物,露出新鲜金属,这样可以提高零件表面活性,从而对涂层结合也有重要作用。目前认为热喷涂涂层(涂层与基材及涂层内部)的结合包括以下三种类型:

- (1) 机械结合: 凹凸表面的互相嵌合。
- (2) 冶金结合: 界面处出现微区扩散和合金化。
- (3) 物理吸附: 由范德华力或次价键形成的结合。

喷涂层与基体能否很好结合,还跟你应用的场合是否得当有关。像有润滑的滑动摩擦表面、防腐蚀表面、装饰表面以及传感器等一些特殊功能表面都可以使用。但是齿轮的牙齿表面、弹子滚道表面、挖掘机铲牙表面等不能使用。只要你应用场合选择得当,喷涂工艺又很严格,就可以放心大胆地使用。喷涂工艺是否严格、正确,在生产现场可用图 8.5 所示的方法检查,取 1.0mm~1.5mm 厚的普碳钢板制成 50mm×100mm 的试样,在试样表面喷涂约 0.3mm 厚的涂层。用曲率半径为 10mm 的模块和试样一起夹紧在台虎钳内缓慢地弯曲至 90°角,根据弯曲后喷涂层开裂的情况,评定其结合性能的优劣。裂而不与基体分离者为结合良好;如有喷涂层剥离现象,则为工艺不合格。

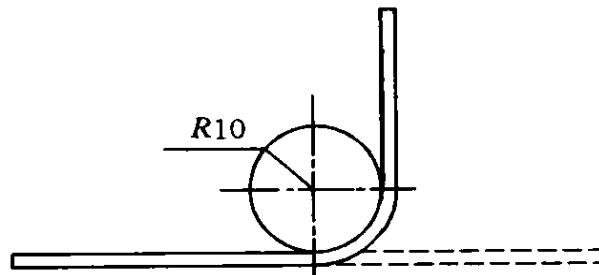


图 8.5 喷涂层结合强度弯曲试验

热喷涂一般可以简单地分为四大类,火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂和特种喷涂。

8.2 热喷涂的分类及其应用特性

喷涂方法分类

热喷涂的分类主要是根据热源形式命名(见表 8.1),其次再附注出喷涂材料的形态(粉末、丝材、棒材)、材料的性质(金属、非金属)、能量级别(高能、高速)、喷涂环境(大气、真空、负压)等。热喷涂一般可以简单地分为四大类:火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂和特种喷涂。例如火焰喷涂通常是指以氧-乙炔火焰为热源的喷涂,以下还可细分为线材火焰喷涂,粉末火焰喷涂、棒材火焰喷涂、塑料火焰喷涂、超音速火焰喷涂以及气体爆燃火焰喷涂(爆炸喷涂)等。

表 8.1 热喷涂方法分类

喷涂热源	热喷涂方法	喷涂材料状态	喷涂材料的种类
电弧	电弧喷涂	丝材、粉芯丝材	金属
	高速电弧喷涂		
火焰	火焰喷涂	粉末 丝材、塑包粉芯丝材 棒材	金属、陶瓷、塑料 金属 陶瓷
	超音速火焰喷涂	粉末	金属、金属陶瓷
	气体爆燃式喷涂	粉末	金属、陶瓷
等离子弧	等离子弧喷涂	粉末、丝材、粉芯丝材	金属、陶瓷
	超音速等离子弧喷涂		

从历史上说,每一次热源的创新都能得到一种新的热喷涂方法,并使涂层的性能获得改善。

热喷涂热源

热喷涂技术与其他表面技术的主要区别之一,是一个“热”字。从历史上说,每一次热源的创新都能得到一种新的热喷涂方法,并使涂层的性能获得改善。下面简要介绍常用的三种热源。

(1) 火焰热源

任何燃料气体与氧气发生燃烧反应都会产生热量,燃烧火焰具有一定的温度(乙炔燃烧温度 3260°C , 氢气燃烧温度 2871°C , 液化石油气燃烧温度 2500°C , 丙烷燃烧温度 3100°C 等)和焰流速度。以乙炔为例,乙炔和氧气燃烧可以产生较高的温度,是一种常用的古老热源。乙炔和氧气完全燃烧进行如下化学反应: $\text{C}_2\text{H}_2 + 5/2\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1262\text{kJ}$,将化学能转化为热能释放出来。因此,可以利用氧-燃料气体火焰作为热源来加热喷涂材料实施喷涂。近年来国内大力推广氧-甲烷火焰热源,它在安全性、经济性以及环保方面具有很多优势。

(2) 自由电弧热源

许多人都亲眼见过采用电焊条的手工焊接(见图 8.6),操作时先将焊条与工件分别跟焊接电源的两极相接,使焊条跟工件接触后再断开。在断开的瞬间,工件与焊条之间就会形成燃烧的电弧,产生高达 6000°C 的高温和强光。电弧放电时,将电能转变为热能,可以将焊条金属熔化。焊接中电弧的纵向温度分布如图 8.7 所示。

用两根金属丝材分别与电源两极相接,两根丝材之间产生的电弧热源加热并熔化丝材,雾化后喷射到基体表面,即形成电弧喷涂。

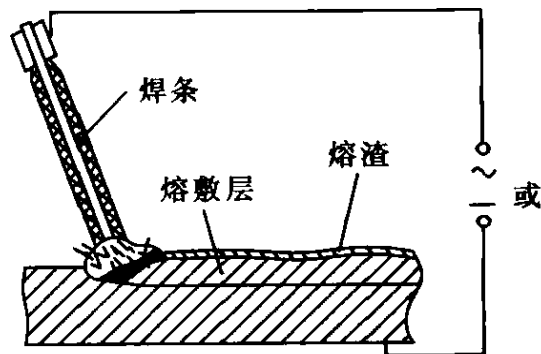


图 8.6 手工焊接示意图

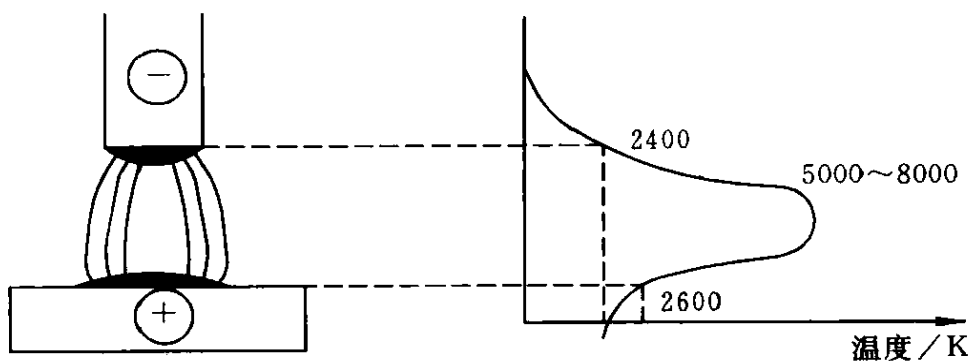


图 8.7 焊接电弧纵向温度分布示意图

如果用两根金属丝材分别与电源两极相接,利用两根丝材之间产生的电弧热源加热并熔化丝材,用压缩空气将其雾化后喷射到基体表面,则只要金属丝材连续送进,不断补充熔化掉的部分,即可以维持电弧燃烧,实现稳定的喷涂。

(3) 等离子弧热源

焊接电弧是一种自由电弧,这种电弧可以自由扩散,它的热量分散,相对温度较低。如果利用等离子弧发生器(通常称为等离子弧喷枪)使电弧在喷枪的喷嘴中受到压缩强

非转移型等离子弧常用于喷涂、表面处理、焊接或切割较薄的金属或非金属。上万度的高温可以熔化任何金属或非金属，是一种理想的热喷涂热源。

化，则可以形成能量集中的具有更高温度的等离子弧。根据电源的不同接法，等离子弧主要有三种形式，图 8.8 为其中之一，称为非转移型等离子弧。等离子弧在喷枪喷嘴内部不延伸出来，只从喷嘴中喷射出高温焰流。非转移弧常用于喷涂、表面处理、焊接或切割较薄的金属或非金属。跟焊接电

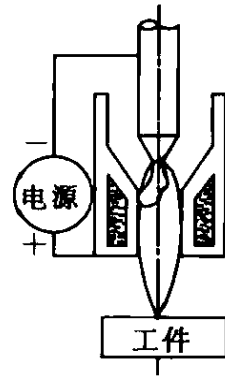


图 8.8 非转移型等离子弧




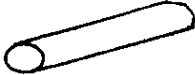
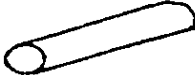

弧相比，等离子弧具有温度高、能量集中、焰流速度快、稳定性和调节性好等特点。等离子弧的温度可高达 1 万 K~3.3 万 K(K:绝对温度单位,摄氏温度值+273.16=绝对温度值),这样高的温度可以熔化任何金属或非金属。喷枪中的气体被加热到上万度的高温,体积剧烈膨胀,喷枪喷嘴处的焰流速度可以达到 1000m/s~2000m/s 的速度。因此,它是一种理想的热喷涂热源。

热喷涂材料

热喷涂材料的形态有粉末、丝材和棒材(见表 8.2);材料的性质有金属、陶瓷和塑料;具有某一性质的材料,其品种、牌号是数不胜数的,几乎所有的金属、合金、陶瓷和部分塑料以及上述材料的复合物、混合物都可以作为喷涂材料。因此,热喷涂材料具有广泛性和复合性的特点。特别是对于粉芯丝材和粉末,能够方便地变换其组成方式、进行喷涂材料成分调整以获得优质的涂层。

热喷涂在实用性方面有五个突出特点即种类多、功能多、适用范围广、生产率高设备简单但操作环境差需加以防护。

表 8.2 热喷涂丝材、粉末形态

粉材及其复合	纯粉末(金属、陶瓷、塑料)	合金粉末 (多种金属冶炼)	复合粉末(金属包覆金属、陶瓷)
			
丝材及其复合	纯丝材 (金属)	合金丝材 (多种金属冶炼)	复合丝材(金属、塑料外皮包覆金属、陶瓷)
			

热喷涂的技术特点

喷涂材料需要热源加热,喷涂层与零件基材之间的结合主要为机械结合,这是热喷涂技术最基本的特征。跟其他表面工程技术相比,热喷涂在实用性方面有以下突出特点:

(1) 热喷涂的种类多

热喷涂细分有 10 多种,根据工件的要求在应用时有较大选择余地。各种热喷涂技术的优势相互补充,扩大了热喷涂的应用范围。

(2) 涂层的功能多

适用于热喷涂的材料有金属及其合金、陶瓷、塑料,以及它们的复合材料。

一般碳钢涂层具有一定耐磨性,主要用于机械零部件的尺寸恢复;不锈钢涂层具有好的耐蚀、耐磨性能;铬镍合金涂层具有耐热、抗高温氧化和耐蚀性能;用铜丝材可以制成导

采用金属、陶瓷复合粉末制备的涂层具有金属和陶瓷各自的优点,有良好的综合性能(如涂层结合强度高、耐热、耐磨等),是单一金属或单一陶瓷涂层的性能无法与之匹敌的。

电性涂层和混凝土建筑上的装饰涂层;陶瓷涂层具有优异的耐磨损、耐冲蚀、耐高温、电绝缘和耐腐蚀性能;塑料涂层则具有良好的耐酸、碱、盐等无机介质腐蚀的性能。而采用两种或两种以上材料制备的涂层往往具备多种性能。例如:采用金属、陶瓷复合粉末制备的涂层具有金属和陶瓷各自的优点,有良好的综合性能(如涂层结合强度高、耐热、耐磨等),是单一金属或单一陶瓷涂层的性能无法与之匹敌的。应用热喷涂技术可以在工件表面制备出耐磨损、耐腐蚀、耐高温、抗氧化、隔热、导电、绝缘、密封、润滑等多种功能的单一材料涂层或多种材料的复合涂层。

热喷涂涂层中含有一定的孔隙,这对于防腐涂层来说是应避免的。如果能正确选择喷涂方法、喷涂材料及工艺,则可使孔隙率减到1%以下。这也可以采用喷涂后进行封孔处理的方法来解决。但是,还有许多工况条件希望涂层有一定的孔隙率,甚至要求气孔也能相通,以满足润滑、散热、钎焊、催化反应、电极反应以及骨关节生物生长等需要。制备有一定气孔形态、一定孔隙率的可控孔隙涂层技术,已成为当前热喷涂发展中一个重要的研究方向。

(3) 适用热喷涂的零件范围宽

热喷涂的基本特征决定了在实施热喷涂时,零件受热小,基材不发生组织变化,因而喷涂对象既可以是金属、陶瓷、玻璃等无机材料,也可以是塑料、木材、纸等有机材料。而且将热喷涂用于薄壁零件、细长杆时在防止变形方面有很大的优越性。喷涂对象可以大到舰船船体、钢结构桥梁,小到传感器一类的元器件。

火焰喷涂是以氧-燃料气体火焰作为热源,将喷涂材料熔化高速喷射到基体表面形成涂层的方法。

由于热喷涂涂层与基体之间主要是机械结合,因而多数热喷涂方法不适用于承受重载交变负荷的工件表面。但是,对于各种摩擦表面、防腐表面、装饰表面、特殊功能表面等,均可适用。

(4) 设备简单、生产率高

常用的火焰喷涂、电弧喷涂以及等离子喷涂设备,都可以运到现场施工。热喷涂的涂层沉积率仅次于电弧堆焊。

(5) 操作环境较差,需加以防护

在实施喷砂预处理工序,以及喷涂过程中伴有噪声和粉尘等情况下,需采取劳动防护及环境保护措施。

我国热喷涂技术的应用始于20世纪40年代末期,经过几十年的发展,特别是80年代以后在全国的推广,目前已经形成了门类齐全的热喷涂设备和材料生产体系。各种热喷涂方法已在旧件修复(重新制造)和新品制造上广泛应用,解决了众多产品质量关键及技术难题,创造了显著的经济效益和社会效益。

8.3 热喷涂方法及应用

喷涂法造轴承,增效又省钱

——应用广泛的氧-乙炔火焰喷涂技术

火焰喷涂是以氧-燃料气体火焰作为热源,将喷涂材料(各种丝材、棒材和粉末材料)加热到熔化或部分熔化状态,以高速喷射到经过预处理的基体表面形成涂层的方法。具

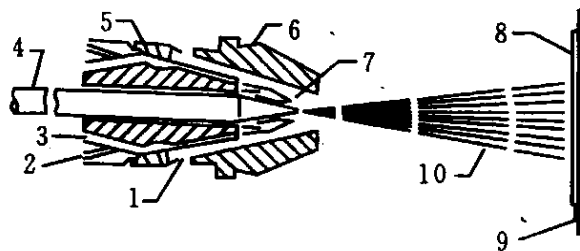
氧-乙炔焰丝材喷涂技术的装置非常简单,有一把小巧的喷枪和氧气、乙炔、压缩空气供给系统即可工作。

体可分为火焰粉末喷涂、火焰丝材喷涂和火焰棒材喷涂。

某重型机械的轴承过去采用青铜铸造,原因是青铜的耐磨性好,适合于作为轴承材料。但重型机械的大型轴承采用整体青铜铸造,成本很高,同时也难以保证高质量。为解决这一难题,人们利用了表面热喷涂技术。

先用成本低的铸铁铸造大型轴承,再采用氧-乙炔火焰丝材喷涂法在铸铁轴承工作表面喷涂青铜涂层,这样青铜的用量很少,而且由于青铜喷涂涂层存在的细微孔隙具有储油效果,在润滑油供给不足时,其表面仍可保持良好润滑,其使用性能大大优于青铜铸造法轴承。在铸铁表面喷涂青铜涂层制造轴承,轴承的使用寿命是青铜铸造法的3~4倍,成本却降低了约35%。

火焰粉末、丝材、棒材喷涂三种方法的原理是一样的,只是喷涂材料不同。上面讲到的在整体铸铁件上制作青铜轴瓦表面的例子,就是利用了氧-乙炔火焰丝材喷涂(原理如图8.9所示)。丝材(4)不断向喷嘴输送,火焰将丝材端部熔化,金属熔滴被高速气流加速后的速度一般可达60m/s~150m/s。涂层结构为明显的层状,涂层中含有较明显的气孔



1. 空气通道 2. 燃料气体 3. 氧气 4. 丝材或棒材 5. 气体喷嘴
6. 空气罩 7. 燃烧的气体 8. 喷涂层 9. 制备好的基材 10. 喷涂射流

图 8.9 氧-乙炔焰丝材喷涂原理示意图

在我国南海运行的船舶,由于高温、高湿、高盐雾、腐蚀严重,工作5年船钢板的更换率达到20%~50%。

和氧化物夹渣,孔隙率约为10%~15%,涂层与基体为机械结合,结合强度约为5MPa~10MPa。氧-乙炔焰丝材喷涂技术的装置非常简单,有一把小巧的喷枪和氧气、乙炔、压缩空气供给系统即可工作。操作方便,喷涂过程中容易实现连续均匀送料;此外,它还具有喷涂质量稳定、喷涂效率比较高、耗能少、对环境污染少等优点。这项技术可以在许多方面得到应用,例如:对大型钢铁结构表面喷涂锌、铝或锌铝合金实现长效防腐;在机械零部件表面喷涂不锈钢、镍铬合金等,制备防腐蚀涂层或代替整体不锈钢材料;在机械零部件表面喷涂碳钢、铬钢、钼等材料,用于恢复尺寸并赋予零件表面好的耐磨性、减摩性、抗高温氧化性等。

喷枪射彩虹、船舶换新装 ——优质、高效的电弧喷涂技术

在我国南海运行的船舶,由于高温、高湿、高盐雾、腐蚀严重,工作5年船钢板的更换率达到20%~50%。作者领导的研究所于1993年采用电弧喷涂技术并对工作条件苛刻的部分钢结构进行了电弧喷涂防腐综合治理。经3年多的使用考核,证明这种方法显著提高了钢结构的防腐性能。经实验室模拟实验和科学测算,维修后钢结构的寿命可提高15年以上。而后,电弧喷涂技术又在新建的多艘船舶上得到应用,将热喷涂技术直接用于船舶的制造工艺中,在我国造船史上尚属首次。另外,煤矿井筒处于阴暗、潮湿、淋水环境之中,相对湿度大,腐蚀十分严重,而目前油漆防护的使用年

电弧喷涂层为典型的层状组织结构,孔隙率约为 10%~15%,涂层结合强度约为 10MPa~20MPa。

限仅为 3a~5a。专家估算,我国煤炭系统每年因腐蚀造成的损失超过 10 亿元。1990 年,有关单位先后对多个煤矿井筒钢结构件进行了电弧喷涂防腐处理,预计寿命可达 30a 以上。国内外常用的几种防腐蚀涂层中,以电弧喷涂复合涂层的防腐寿命最长,不同防腐蚀技术的涂层寿命比较见表 8.3。

表 8.3 不同防腐蚀技术涂层寿命比较

防腐蚀技术	防腐蚀寿命/a
油漆涂装	1~3(重防腐蚀涂装可达 10)
电镀锌	3~8
热浸锌	10
电弧喷涂复合涂层	>30

电弧喷涂技术是以电弧为热源,喷涂时,两根丝状金属通过送丝轮均匀、连续地分别送进电弧喷枪中的导电嘴内,导电嘴分别接电源的正、负极,并保证两根丝之间在未接触之前的可靠绝缘。当两根金属丝材端部由于送进而互相接触时,在端部短路并产生电弧,其温度约为 6000℃,可使丝材端部瞬间熔化。用压缩空气将熔化金属雾化成微熔滴,喷射到工件表面形成涂层,熔粒的喷射速度可达 200m/s。在喷涂开始时,两根金属丝存在瞬间短路状态,在喷涂过程中,两电极的端部频繁地产生金属熔化→熔化金属脱离→熔滴雾化微粒的过程。电弧喷涂原理如图 8.10 所示。电弧喷涂设备系统由电弧喷枪、控制箱、电源、送丝装置及压缩空气系统等组成。电弧喷涂层为典型的层状组织结构,孔隙率约为

电弧喷涂的涂层结合强度高,喷涂效率高,节能效果突出,并且更安全。

10%~15%,涂层结合强度约为 10MPa~20MPa。

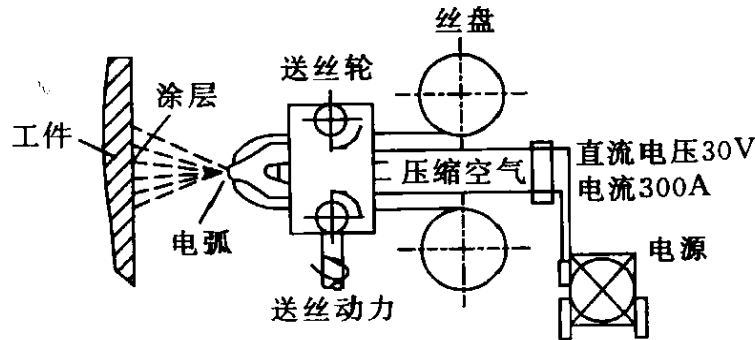


图 8.10 电弧喷涂原理示意图

电弧喷涂具有以下突出特点:

(1) 在不提高工件温度、不使用贵重底层材料的情况下可以获得高的结合强度,电弧喷涂层的结合强度一般是火焰喷涂层的 2.5 倍。

(2) 电弧喷涂的高效率表现在单位时间内喷涂金属的重量大。电弧喷涂的生产效率正比于电弧电流。比火焰喷涂提高 2~6 倍。

(3) 电弧喷涂的节能效果十分突出,能源利用率显著高于其他喷涂方法(见表 8.4)。除它的能源利用率很高外,电能的价格也远低于氧气和乙炔,其费用通常仅为火焰喷涂的 1/10。

表 8.4 几种热喷涂方法能源利用率比较

热喷涂方法	能源利用率/%
电弧喷涂	57
等离子弧喷涂	12
火焰喷涂	13

电弧喷涂在耐磨、防腐和零件的修复领域具有巨大的应用价值和广阔的发展前景。

(4) 电弧喷涂技术仅使用电和压缩空气,不用氧气、乙炔等易燃气体,安全性高。

电弧喷涂在耐磨、防腐和零件的修复领域具有巨大的应用价值和广阔的发展前景,例如:

(1) 喷涂锌、铝涂层对大型钢铁结构进行表面长效防腐;在钢板表面喷涂铝、锌等材料制造复合钢板,用于大批钢结构的腐蚀防护。

(2) 在钢铁件上电弧喷铝,可以用作耐高温的热喷涂层。铝在高温作用下,能在铁基体上扩散,与铁发生作用形成抗高温氧化的 Fe_3Al ,从而提高钢材的耐热性。

(3) 在机械零部件上喷涂不锈钢、镍铬合金等耐磨合金,用于磨蚀防护;喷涂镍铬合金,用作耐腐蚀及耐高温的热喷涂层。

(4) 在机械零部件上喷涂碳钢、铬钢、青铜、巴氏合金等材料,用于修复已磨损或尺寸超差的部位,延长零件使用寿命。

(5) 喷涂钼,作为粘结底层材料及活塞环、刹车片、铝合金气缸等件摩擦表面的减摩工作涂层。

(6) 获得装饰和特殊功能的涂层。喷涂铜及铜合金,用于电器开关和电子元件的导电涂层;在木材上喷涂铜或其他合金,可以制成重量轻、成本低的大铜门等件;在石头、石膏等材料上喷涂铜、锡、铝等金属,其装饰效果优异;采用两种不同金属丝材用电弧喷涂,可以获得新型伪合金。

(7) 用于模具制作。在石头、塑料、石膏、布、橡胶或金属等材料制作的模型上喷涂一层 $1\text{mm} \sim 3\text{mm}$ 厚的 Ni 或

高速电弧喷涂技术具有突出的优点,即雾化气流速度高,涂层结合强度高,成本低。

Cu、Al、Zn、不锈钢制成型壳,而后经填充即可得到所需模具。

电弧喷涂技术从 20 世纪 80 年代后期开始引起广泛重视,但普通电弧喷涂的粒子喷射速度有限且氧化程度比较严重,使电弧喷涂的涂层质量和应用程度受到一定影响。为此,作者通过分析,在原有电弧喷涂装置的基础上,根据空气动力学的相关加速原理(高压空气通过拉瓦尔结构管可以形成高速雾化气流)来设计喷枪喷管口,通过对雾化气体的流态进行优化设计,研制出了高速电弧喷枪。

研究及工程实践表明,高速电弧喷涂技术具有突出的优点:

(1) 新型高速电弧喷涂枪的雾化气流速度比普通电弧喷枪显著提高。在高速喷枪枪口 80mm 的区域内保持 600m/s 左右的雾化气流速度,而普通电弧喷枪在距离枪口 80mm 处气流速度仅为 200m/s。

(2) 高速电弧喷涂涂层结合强度明显提高。如这样获得的 Al 涂层结合强度是由普通电弧喷枪获得的 Al 涂层结合强度的 2 倍以上。高速电弧喷涂涂层组织致密,孔隙率小于 2%,涂层的硬度值也有较大提高。

(3) 高速电弧喷涂枪结构简单,适合于现场手持操作。涂层性能接近等离子弧喷涂涂层,而高速电弧喷涂设备的价格仅为等离子弧喷涂设备的 1/5,喷涂成本仅为 1/9。

高速射流电弧喷涂技术的开发和应用适合我国国情,它具有优质、高效、低成本的特点,在船舶及其他海洋钢结构防腐、电站锅炉管道防腐耐冲蚀、贵重零件的修复等方面,有着

宇宙飞行器上的许多零件表面需要绝热涂层等,人们开发了以高温高速等离子射流为热源的等离子弧喷涂技术。温度高达 10000°C 以上。

广阔的应用前景。

助飞船遨游天宇、保战鹰搏击长空 ——航空航天离不开的等离子弧喷涂技术

火焰喷涂因受到火焰最高温度的限制,只能够喷涂熔点低的金属及其合金。陶瓷或金属陶瓷材料,在高温条件下化学稳定性高,具有优异的耐磨性、耐热性、耐蚀性、绝热性等性能,但熔点却很高。在20世纪50年代,航空、火箭等尖端技术迫切要求高熔点、高强度涂层,例如:火箭头部和喷管表面需要耐热、耐冲蚀涂层;航空发动机涡轮表面需要耐冲蚀涂层;宇宙飞行器上的许多零件表面需要绝热涂层等。为此,人们开发了以高温高速等离子射流为热源的等离子弧喷涂技术。等离子弧喷涂装置的热源高温区温度高达 10000°C 以上。可以熔化所有的物质,解决了难熔金属材料 and 陶瓷材料的喷涂问题,大大提高了涂层质量。到了60年代,等离子弧喷涂技术在工业上得到了应用,大大扩展了热喷涂材料和涂层的应用范围。从70年代开始,等离子弧喷涂技术又向高能、高速、高效方面发展。近年来,空气等离子弧喷涂装置已达到工业应用阶段并且不断得到完善和发展。

等离子弧喷涂技术以等离子弧为热源,其喷涂原理如图8.11所示。往等离子弧喷枪中通入氮气或氩气,气体进入弧柱区后发生电离而成为等离子体。电弧引燃后在孔道中受到强烈压缩,同时体积迅速膨胀,喷射速度加快。此时向前枪体的送粉管中输送粉状材料,粉末在等离子弧焰流中被

等离子弧喷涂设备投资较大,安全防护措施要求严格。

加热到熔融状态,并高速喷涂在零件表面,形成涂层。等离子弧喷涂设备主要有控制柜、喷枪、送粉器、循环水冷却系统、气体供给系统及其辅助设备。等离子弧喷涂设备投资较大,安全防护措施要求严格。目前我国已能生产多种型号的成套等离子弧喷涂设备。

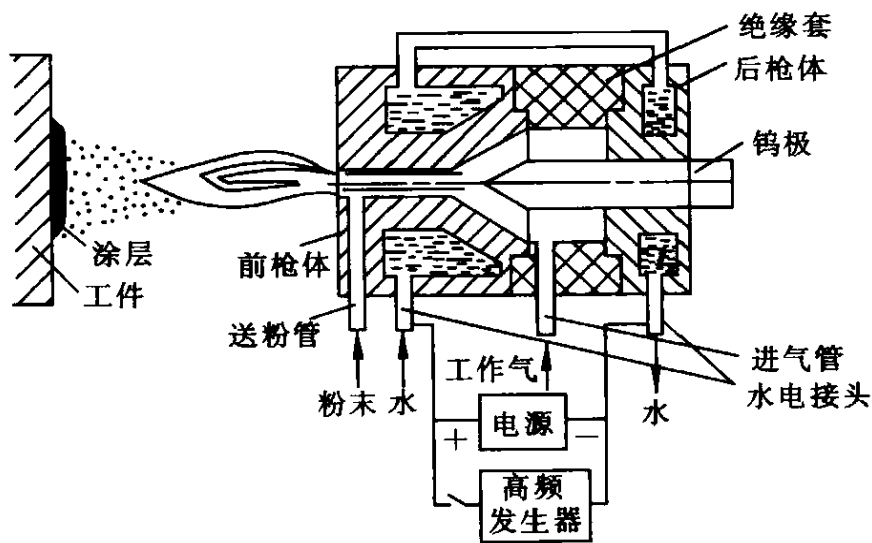


图 8.11 等离子弧喷涂原理示意图

等离子弧与普通电弧相比,具有以下突出特点:

(1) 温度高,能量集中。在等离子弧喷枪喷嘴出口处中心温度达到 20000K,可以熔化任何金属或非金属,可获得高的喷涂生产率,可减少零件变形。

(2) 焰流速度高。进入喷枪中的工作气体被加热到上万度高温,体积剧烈膨胀,等离子弧焰流自喷枪中高速喷出,冲击力很大。

(3) 稳定性好。等离子弧弧柱挺拔、电离度高,比自由电弧稳定,不易受外界因素干扰。

等离子弧喷涂层组织细密,氧化物夹渣含量和气孔率都很低,涂层结合强度高,一般为 30MPa~70MPa。

(4) 调节性好。可调节的参数多,在很广的调节范围内工作稳定。

等离子弧喷涂层组织细密,氧化物夹渣含量和气孔率都很低,孔隙率约为 1%~10%,喷涂中熔融状态粒子的飞行速度可高达 400m/s,远比氧-乙炔火焰粉末喷涂时粒子飞行速度高。涂层结合强度高,一般为 30MPa~70MPa,涂层与基材的结合,以及涂层颗粒间的结合,均以机械结合为主,兼有微区冶金结合和物理结合。等离子弧喷涂技术喷涂材料范围广,尤其是难熔材料(如喷涂难熔金属、陶瓷、金属陶瓷等材料),可制备出质量要求高的耐腐蚀、耐磨损、耐高温、隔热、绝缘以及特殊功能涂层,在航空航天、石油化工、机械制造、钢铁冶金、能源、电子等领域得到了广泛的应用。例如:现代航空发动机的结构复杂,涡轮转速高达 10000r/min~20000r/min 以上,由于运动过程中的振动、滑动、撞击和摩擦引起磨损,最终导致发动机性能降低,使用寿命缩短。采用等离子弧喷涂技术在零件表面喷涂高温耐磨涂层,可以大大改善这一状况。同时航空发动机希望尽可能提高涡轮前温度,以增大推力,但零件整体采用耐高温材料后仍难以满足使用要求,而采用等离子弧喷涂技术对发动机燃烧室衬套喷涂耐热涂层后,其使用寿命从 1000h 提高到 4000h~5000h。

发酵罐喷上塑料层,葡萄酒低档升 高档——塑料粉末火焰喷涂技术

热喷涂技术不仅可以喷涂金属、陶瓷材料,也能够喷涂

热喷涂技术不仅可以喷涂金属、陶瓷材料,也能够喷涂塑料。塑料涂层与多数金属涂层相比,突出的优点是涂层无气孔,多数塑料涂层对酸、碱、盐等介质呈惰性。

塑料。塑料涂层与多数金属涂层相比,突出的优点是涂层无气孔,多数塑料涂层对酸、碱、盐等介质呈惰性,具有良好的耐蚀防腐性、减摩性、润滑性、电绝缘性、吸震性,以及重量轻等特点。

某葡萄酒厂低温发酵车间的 16 个发酵罐是采用一般不锈钢板焊接而成,使用后内部出现点状腐蚀,使酒中铁离子超标,产品质量上不去,只好以低档酒销售。该厂曾采用液体涂料涂刷防腐涂层,但使用一年,涂层大片脱落,尤其罐底部,涂层几乎全部脱落。作为发酵罐内壁涂层材料,必须无毒、无味、不能影响葡萄酒质量,还要求具有一定的耐酸性和耐碱性,涂层与罐壁结合良好,使用中不得脱落,表面光滑并具有一定的耐磨性。在该车间进行技术改造时,为了防止酒罐内壁继续腐蚀及铁离子渗出问题,采用火焰喷涂聚乙烯和环氧树脂涂层对发酵缸内壁进行保护,从而彻底解决了防腐难题,酒中铁离子含量不仅合格而且达到了高档酒标准。

塑料粉末火焰喷涂技术始于 20 世纪 50 年代,由于当时喷涂装置和材料不适用,直到 70 年代这项技术才在生产中得到应用。特别是 1978 年以后,喷涂装置得到不断完善和改进,并且又出现了适合于火焰喷涂的塑料粉末品种。人们逐渐认识到,在获得较厚塑料涂层方面,该技术具有突出的优越性。因此,塑料粉末火焰喷涂技术又成为一个热门项目,在防腐、装饰等方面逐步扩大应用。

塑料粉末火焰喷涂技术是:在特殊设计的喷枪中利用燃气与氧气燃烧产生的热量将塑料粉末加热至熔融状态,在运载气体(常为压缩空气)的作用下喷向经过预处理的工件

塑料粉末喷涂的关键是对塑料粉末加热程度的控制。

表面,液滴经流动、流平形成涂层。其喷涂过程如图 8.12 所示。

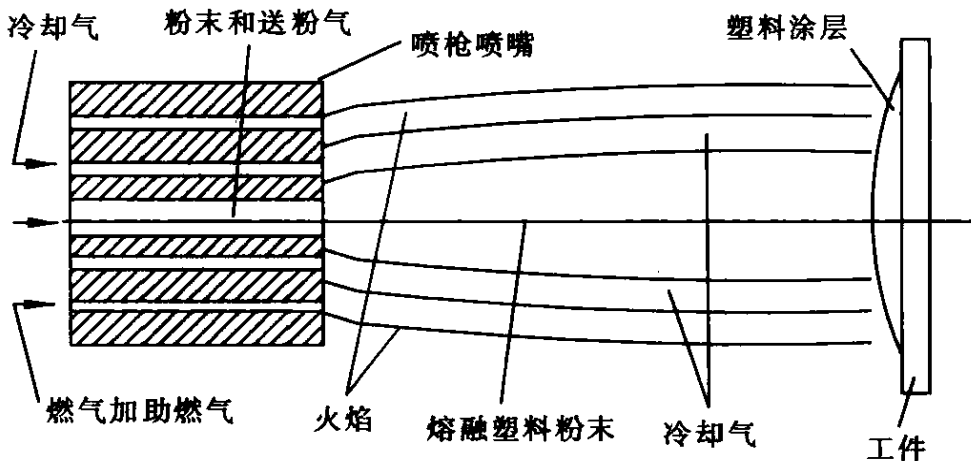


图 8.12 塑料粉末火焰喷涂示意图

塑料粉末喷涂的关键是对塑料粉末加热程度的控制,塑料粉末熔点很低,一般仅有 $100^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$,而火焰温度则高达 $2000^{\circ}\text{C}\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 。塑料粉末的燃烧、过熔或熔融不良,都会影响喷涂层的质量以及跟基体的结合强度。因此在喷枪设计上,在加热火焰与塑料粉末之间添加了一层用环形压缩空气流形成的幕帘,以保护和控制塑料粉末的受热程度。加热火焰、压缩空气幕帘和塑料粉末的多层结构,这些都是塑料粉末火焰喷涂与金属粉末火焰喷涂的不同之处。

跟其他塑料涂敷方法相比,塑料粉末火焰喷涂法的突出的优点是:可喷涂厚涂层;设备简单;投资少;操作方便;能够对大型设备实施现场喷涂,或修补各种塑料涂层缺陷;基材可以是金属,也可以是混凝土、木材等非金属;适于喷涂聚乙烯、聚丙烯、尼龙、环氧树脂等多种粉末。因此,可应用于化

利用爆炸原理还可以获得高质量的涂层。

学容器、机械、钢结构等的防腐、耐磨及装饰等方面。

8.4 特种喷涂

科技与工业的迅速发展,特别是高科技的发展,对热喷涂涂层材料和性能的要求愈来愈高。为满足特殊技术需要的特种喷涂便应运而生,同时多种热喷涂方法也随之得到不断完善和发展。下面简要介绍几种比较特殊的喷涂方法。

“爆炸出来的涂层”——气体爆燃式喷涂技术

提起爆炸,总会使人联想到事故、灾难和爆炸造成的破坏。实际上,利用爆炸原理还可以获得高质量的涂层。20世纪50年代后期,为满足航空工业对高质量的碳化物和氧化物陶瓷涂层的要求,人们发明了气体爆燃式喷涂。喷涂装置通过燃气爆炸热能来加热粉末,并对粉末进行加速,熔粒可以被加速到2倍音速;涂层与基体的结合强度高,可达80MPa~100MPa;涂层硬度高;孔隙率极低,约为1%~2%。涂层性能非常好。

气体爆燃式喷涂原理如图8.13所示。首先要将一定比例的氧气和乙炔气送入水冷喷枪内,并与引入的喷涂粉末混合。然后,通过火花塞点火,瞬间引爆混合气体,枪筒内的温度瞬间上升到3300℃以上,气体燃烧的速度超过音速10倍,产生热量和压力波将喷涂粉末加热并同时加速。粉末由枪口喷出,撞击工件表面,形成致密的涂层。此后,将氧气引入

在低碳钢表面采用气体爆燃式喷涂技术喷涂一层铁铬硼合金后,表面的干摩擦因数仅为 0.05,其耐磨性可比普通低碳钢提高 45 倍。

枪筒内置换,直到下一个爆炸过程开始。与其他喷涂方法相比,气体爆燃式喷涂具有高的涂层质量。可以喷涂陶瓷和金属陶瓷,制备耐高温、耐磨及耐蚀涂层,因而被广泛应用于航空、石油、纺织等部门。例如:喷气式飞机压缩机金属钛制叶片轮毂轴面易发生磨损,采用气体爆燃式喷涂技术在磨损部位喷涂一层 0.08mm~0.13mm 厚的钨碳化物涂层,而后进行研磨即可修复。该零件价值 3000 美元,但修复费用仅为 200 美元。又如:在低碳钢表面采用气体爆燃式喷涂技术喷涂一层铁铬硼合金后,表面的干摩擦因数仅为 0.05,是多数金属表面干摩擦因数的 1/10~1/6,其耐磨性可比普通低碳钢提高 45 倍。

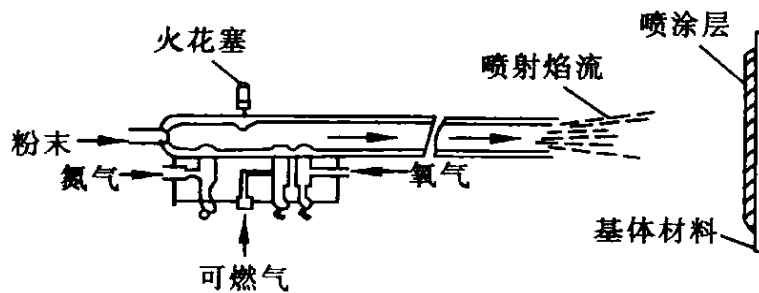


图 8.13 气体爆燃式喷涂原理

火焰跑得比声音快——超音速火焰喷涂技术

热喷涂技术的发展离不开喷涂方法的不断开发和完善。进入 20 世纪 80 年代,热喷涂技术又有重大进展。例如:研制成功了超音速火焰喷涂技术。其喷涂装置可将喷涂粒子加热并加速到 300m/s~700m/s 甚至更高的速度,从而获得结合强

超音速火焰喷涂技术利用一种特殊的火焰喷枪所获得的高温、高速焰流来喷涂碳化钨等难熔材料,火焰的速度可以高达2000m/s以上。

度高、致密、耐磨性能优越的高质量涂层。与等离子弧喷涂相比,由于火焰温度约为 3000°C ,可以有效地抑制碳化物在喷涂过程中的分解。因此,它特别适用于碳化钨的喷涂。

超音速火焰喷涂技术利用一种特殊的火焰喷枪所获得的高温、高速焰流来喷涂碳化钨等难熔材料,其喷涂原理如图8.14所示。通过气体接口氧气跟可燃气混合,并在较高压力下燃烧。当高温气流离开燃烧室时,经膨胀喷嘴加速,形成超音速焰流,火焰的速度可以高达2000m/s以上。用氮气将粉末沿轴向送入该火焰,喷涂粒子被加热至熔化或半熔化状态后,喷射到零件基体上,形成结合强度高、致密性好的高质量涂层。超音速火焰喷涂技术可广泛应用于风机叶片、泵叶轮、挤压螺旋、密封环、锅炉管道等设备零部件。例如:对于燃煤电站的锅炉系统,一些关键零部件承受着高温冲蚀(即高速煤粉的冲刷和高温条件下的氧化腐蚀),工况极为恶劣,零件表面的磨损、氧化、腐蚀现象极为严重。采用超音速火焰喷涂技术在零件表面喷涂碳化物和铬镍合金复合粉末

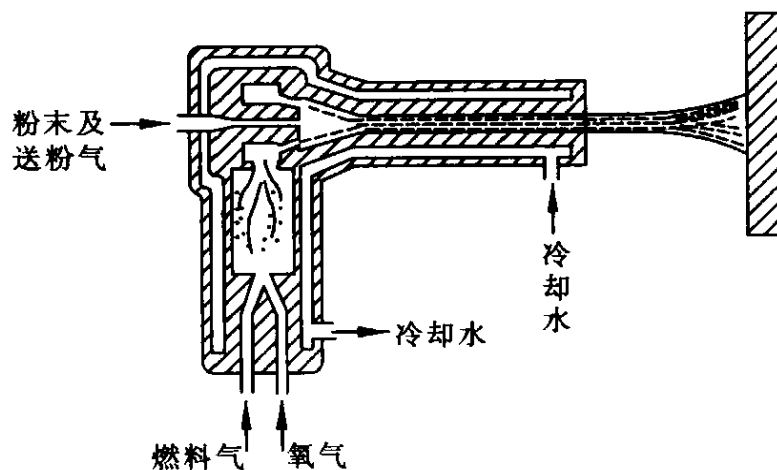


图 8.14 超音速火焰喷涂喷枪原理图

超音速等离子弧喷涂技术具有更高的热源温度和功率,可以喷涂任何高熔点陶瓷材料。

涂层后,其表面耐高温冲蚀性能可提高 20 倍以上。

温度、速度更高、涂层性能更佳的 超音速等离子弧喷涂技术

超音速火焰喷涂适合喷涂高质量的金属及碳化钨涂层,但受到火焰温度的限制,难以喷涂高熔点的陶瓷材料。人们继超音速火焰喷涂之后于 1986 年又推出了一项新技术:超音速等离子弧喷涂。超音速等离子弧喷涂技术具有更高的热源温度和功率,可以喷涂任何高熔点陶瓷材料。

超音速等离子弧喷涂设备是直接由等离子弧切割设备改装而成的。在喷涂装置中,电弧引燃后,在长筒形喷嘴通道中受到强烈旋涡气流向中心压缩,被引出喷嘴外部,并拉长到 100mm 以上,弧电压高达 400V。如此长的拉伸电弧能够对等离子气体充分加热,使其具有很高的热焓值。当极高温度的等离子气体离开喷嘴后,便产生超音速等离子射流。粉末在超音速等离子焰流中被加热到熔融状态,并以极高的速度打在零件表面上形成涂层。超音速等离子弧喷涂层与基体的结合强度高于超音速火焰喷涂,涂层孔隙率极低,硬度高,加工后可以达到镜面效果。涂层性能优于普通的等离子弧喷涂层。

防止熔粒氧化的低压等离子弧喷涂技术

等离子弧喷涂一般都是在大气中进行的。在喷涂时,等

20世纪70年代人们发明了低压等离子弧喷涂技术。使涂层结合强度大幅度提高,孔隙率大幅下降,质量显著改善。

离子射流要从周围环境中吸收大量的空气。喷涂距离越大,射流吸入的空气量越多。在喷涂距离为100mm处,吸入的空气量可高达90%。射流中吸入的空气会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和受热不足。为了克服上述缺点,并解决一些有毒材料不能在大气中喷涂的问题,20世纪70年代人们发明了低压等离子弧喷涂技术。

低压等离子弧喷涂技术的原理如下。在一个密封的气室内,用惰性气体(氩气或氮气)排出室内的空气,然后抽真空至5kPa,在保护气氛下的低真空环境里进行等离子弧喷涂。在真空环境中射流比在大气环境中体积更加膨胀,射流速度相应提高,又由于低真空环境传热性差,射流的温度提高,高温区域扩大使得粉末在高温区域滞留时间增加,受热更加均匀,熔粒飞行速度显著提高,同时熔粒和工件表面防止了氧化。低压等离子弧喷涂层结合强度比一般等离子弧喷涂层有大幅度提高,孔隙率大幅度下降,涂层质量显著改善。

低压等离子弧喷涂技术被应用于尖端技术部门,喷涂一些难熔、有毒金属、活性金属和碳化物等材料,例如在航空涡轮发动机叶片上喷涂耐高温涂层等。

9

简便易行的表面粘涂技术

表面粘涂技术是一项新工艺、新技术，它是表面工程技术的重要内容之一。那么什么是表面粘涂技术呢？例如，塑料鞋底冬季很滑，尤其是下雪天，简直是有些寸步难行，如果我们在鞋底上涂一层聚氨酯胶，则可收到一举两得的效果：不仅可以防滑，而且可以减少鞋底磨损。这就是表面粘涂技术在日常生活最简单的一个应用。用一句话概括，它就是利用胶粘剂使固体表面形成具有一定功能的涂层的技术。表面粘涂技术是由粘接技术发展而来的。随着科学技术的进步，粘接技术已不再局限于结构连接、密封固定，它已开始应用于零件

运载火箭和人造卫星不可能携带繁重的润滑装置,应用粘涂技术可为它制作自润滑表面。

表面功能涂层的制备。运载火箭和人造卫星不可能携带繁重的润滑装置,应用粘涂技术可为它制作自润滑表面。纺织机械的一些部位,若采用机油润滑,会造成织物的污染,而粘涂技术则可以为它解决防污染润滑问题。此外,粘涂技术在设备维修领域的应用也日益广泛,不仅可以用来修补零件上的各种缺陷,如裂纹、划伤、铸造缺陷等,还可以用于零件磨损、腐蚀的尺寸恢复及预保护等。总之,粘涂技术不仅可以使新品零件获得多种功能,而且可以使废品零件起死回生。此外,表面粘涂技术还可以和热喷涂、电刷镀等表面处理技术相互补充、相互复合,大大扩展了表面粘涂技术的应用范围。

9.1 粘接与表面粘涂技术

粘接技术发展历史

粘接技术的历史十分悠久,远在几千年前人类就学会了以粘土、骨胶、淀粉和松脂等天然产物作胶粘剂来进行粘接。我国是使用胶粘剂最早的国家之一,四千多年前我国已利用生漆作胶粘剂和涂料制造器具,三千年前的周朝使用动物作为木船的嵌缝密封胶。作为中华民族古老文明象征的万里长城建于两千多年前的秦朝,以糯米浆与石灰制成的灰浆作城墙的胶粘剂,坚固耐久,至今屹立于中华大地。古代中国还广泛应用骨胶粘接弓箭、铠甲。但这些胶粘剂都是以天然物质为原料的,无法满足工业迅速发展所提出的众多要求。

进入 20 世纪 80 年代,胶粘剂与粘接技术有了显著的进步,可以说,当今世界简直到了胶粘剂不可缺少的地步。

直到 20 世纪初,随着酚醛树脂问世,开创了以合成树脂为基料的新型胶粘剂的新时期。合成胶粘剂在性能上跟天然胶粘剂相比有许多优点,它粘得更牢靠,适应恶劣环境的能力更强。因此,它的出现,使古老的粘接技术进入了一个崭新的时代。进入 20 世纪 80 年代,胶粘剂与粘接技术有了显著的进步,新的性能优异的胶粘剂越来越多,粘接的应用面也越来越广,以至在航空航天、机械、电子、化工、建筑、汽车、轻纺、医疗等行业及我们的日常生活中,处处可见它的身影。可以说,当今世界简直到了胶粘剂不可缺少的地步。

粘涂技术的产生及发展前景

粘涂技术是指将胶粘剂涂敷在零件表面实现某种特殊用途的技术,它是粘接技术的一个发展,从产生至今有几十年的历史。1952 年,美国贝尔佐纳分子公司建立,其粘涂产品首先应用于化工设备腐蚀后的修复。之后,国外相继研制出各种粘涂层,主要用于密封、堵漏、抗腐蚀、抗气蚀、抗磨粒磨损、抗冲蚀磨损及抗摩擦磨损等各种工况,在铸造、水泥、制糖、铁路、电子等多种行业获得应用。我国在 70 年代开始引进德国涂层技术,但主要用于机床导轨的制造和维修中,进入 80 年代,表面粘涂技术在我国迅速发展,开发研制出了自己的系列产品,使粘涂技术在机械设备的制造与维修等方面获得了广泛应用。

近几年,随着胶粘剂工业的发展,粘涂技术的应用范围不断扩大。作为一类重要的粘涂用胶粘剂——环氧树脂胶

我国已研制成功的系列厌氧胶,已达到国际同类产品的性能指标,现已广泛用于锁紧防松、装配固定、密封堵漏等方面。

粘剂,现在不仅能在室温固化,也可在 -20°C 条件下固化,为冬季的野外粘涂带来极大方便。已研制成功的耐高温环氧胶粘剂,能在 450°C 连续使用,为工作在高温条件下零件的粘涂修复提供了可能。室温快速固化环氧胶,可在3min迅速固化,对于应急堵漏具有重要意义。吸油性环氧胶粘剂,可用于表面不经特殊处理的零件的粘涂,大大简化了粘涂工艺。水陆两用环氧胶粘剂,既可在空气中,也可在潮湿环境甚至水下进行固化,扩大了粘涂技术的应用范围。单组分环氧胶粘剂不需称量混合,可直接使用,简化了配胶工艺,适用于工业化大生产。无毒或低毒固化剂的研制,满足了胶粘剂生产者和使用者的的人身安全和健康要求。我国已研制成功的系列厌氧胶,已达到国际同类产品的性能指标,现已广泛用于锁紧防松、装配固定、密封堵漏等方面。纳米级微粉在胶粘剂中的应用研究已展开。施胶设备和工具也有了相应的发展,已有专用的涂胶机和各式的密封用胶枪以及堵漏专用工具。此外,对于粘附机理的研究也取得了许多新进展,除了原有的一些理论,又提出流变理论、分子理论和配位键理论等。特别是提出粘附的酸碱作用原理,对于解释胶粘剂理论是一重要补充和发展。上述关于粘涂的理论、材料及设备等方面的新进展,促进粘涂技术向着无毒高效、简便快捷、安全可靠的方向发展,使粘涂技术的应用前景变得更为广阔。

9.2 表面粘涂技术的特点

粘涂技术之所以能在产生后的几十年迅速发展,原因是

金无足赤,粘涂技术同样也存在某些缺点和局限如使用温度较低,抗冲击和剥离强度较低并会发生老化现象。

它具有许多显著的优点:

① 它适用于各种不同种类和性能的(软的或硬的,脆性的或韧性的,有机的或无机的)材料,如金属、陶瓷、塑料、木材、橡胶、织物等材料表面,都可以进行粘涂。

② 选用功能性胶粘剂,可以获得各种特殊性能的粘涂层。如耐磨涂层、润滑涂层、防腐涂层、导电涂层、导磁涂层、隔热涂层等。

③ 粘涂技术不需专门设备,并且在整个过程中一般不进行加热。因此,对于一些不宜加热修复强化的零件(如薄壁件),以及在应急抢修现场,更能体现粘涂技术的优势。

④ 粘涂是通过胶粘剂均匀地分布于被粘涂表面上,应力分布均匀,在承受振动或反复负荷作用时,涂层有良好的抗疲劳性能。

⑤ 工艺简单,成本低,工艺性能好。

金无足赤,粘涂技术同样也存在某些缺点和局限:

① 粘涂层的使用温度较低,通常在 150°C 以下使用,少数可工作在 450°C ,无机涂层可工作在 600°C 以上,但性能较脆。

② 粘涂层抗冲击强度和剥离强度较低。

③ 常用粘涂层的主要成分是高分子材料,在光、热、空气及其他因素作用下,会产生老化现象,而且目前还没有快速、可靠的方法来进行鉴定与预测。

随着科学技术的发展,上述难题必将被个个攻破,粘涂技术的应用前景将更为广阔。

环氧树脂由于对各种金属和大部分非金属都有良好的粘接强度,故有“万能胶”的美称,因此在粘涂技术中使用最为广泛。

9.3 粘涂层的物质基础——胶粘剂

粘涂技术之所以有如此多的妙用,离不开胶粘剂的鼎力相助。那么胶粘剂究竟是些什么物质,会产生如此的魔力?现有的胶粘剂一般都是由有机高分子物质做成的。它可以分为两大类:一类是天然胶粘剂,如淀粉、糊精、蛋白质、沥青、虫胶、骨胶及天然橡胶等;另一类是人工合成胶粘剂。由于天然胶粘剂一般性能较差,所以涂层技术中应用的都是合成胶粘剂。合成胶粘剂组成较为复杂,它是由多种组分配制而成,以获得优良的综合性能。粘涂层的种类和配方不同,但其基本成分可归纳为粘料、固化剂、填料和辅助材料等四种组分。

粘 料

粘料也称基料或胶料,它的作用是把各种材料包容并牢固地粘附在被粘物的表面上,形成涂层。因此,对粘料有严格的要求。其一,它要与填料有良好的结合强度,以免填料脱落,使涂层丧失其特有功能。其二,它还要作为涂层的基体,因而形成涂层后还应具有较高的机械强度和优质的耐油性、耐水性、稳定性、抗老化性能等。

常用的粘涂层粘料有:环氧树脂、酚醛树脂、聚氨酯、有机硅树脂、不饱和聚酯等。其中环氧树脂由于对各种金属和大部分非金属都有良好的粘接强度,故有“万能胶”的美称,因此在粘涂技术中使用最为广泛。

液态的胶粘剂在浸润被粘物体表面之后,必须通过适当的方法将它变成固体,才能承受各种负荷,这个过程就是胶粘剂的固化。

固 化 剂

为了使粘涂层能牢固地粘附于物体表面,粘涂时,胶粘剂必须以液体的状态均匀涂布于被粘物表面,并且完全浸润被粘物表面。而液态的物质几乎没有什么抗剪强度。比如,我们在两块玻璃之间滴几滴水,待水滴在玻璃间铺展后,对拉很难把两块玻璃分开,而给玻璃一个很小的剪切力,很轻松地就能将它们分开。因此,液态的胶粘剂在浸润被粘物体表面之后,必须通过适当的方法将它变成固体,才能承受各种负荷,这个过程就是胶粘剂的固化。胶粘剂的固化,可以通过物理方法进行。例如:溶剂的挥发、熔融体的冷却、通过化学的方法都可以使胶粘剂固化,后者还需要加入固化剂。

固化剂又叫硬化剂、熟化剂,其作用是和粘料发生化学反应,形成网状体型结构产物,将胶粘剂的各组分包络在“网状体”中,形成固化物——涂层。固化剂的性质和加入量对涂层的固化条件及物理化学性能起很大作用。因此,选用固化剂时要慎重,加入量要严格控制。

填 料

填料是一种为了改善胶粘剂的工艺性能、耐久性、强度及其他性能或降低成本而加入的一种非粘性固体物质。根据不同的性能要求,选择不同种类的填料和加入量。

① 可提高涂层硬度与抗压性能的填料:金属及其氧化

填料是一种为了改善胶粘剂的工艺性能、耐久性、强度及其他性能或降低成本而加入的一种非粘性固体物质。

物,如石英粉、氧化铬、瓷粉、铁粉、碳化硼等。

② 提高涂层耐热性能的填料:石棉粉、硅胶粉、酚醛树脂、瓷粉、二氧化钛。

③ 提高涂层抗冲击性能的填料:石棉纤维、玻璃纤维、云母粉、铝粉。

④ 提高粘附力的填料:氧化铝粉、瓷粉、钛白粉。

⑤ 提高导热性的填料:铝粉、铜粉、铁粉、石墨粉。

⑥ 增加导电性的填料:银粉、铜粉、石墨。

⑦ 提高耐磨性的填料:金属氧化物、碳化物、硼化物。如 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 WC 、 B_4C 、 SiC 等。

⑧ 增加润滑性,降低摩擦因数的填料:石墨,二硫化钼、高岭土等。

在实际使用过程中,可以并用两种或多种填料,发挥不同填料的各自特性,以满足多方面性能要求。

辅助材料

辅助材料包括增韧剂、促进剂、稀释剂、防老剂、稳定剂等,它们的主要作用是改善粘涂层的性能,如:韧性、粘接强度、粘度、使用寿命等。

9.4 粘涂层的粘附机理

能够作为粘涂层的胶粘剂种类非常多,那么它们为什么能够成为同一个家族里的成员,具有同一种能力——能够牢

众多的胶粘剂品种,它们到底是用什么样的“手”将被粘材料牢牢抓住?各种粘附理论做出了不同的回答。

牢地粘附在零件表面呢?这是因为它们具有用来完成这项任务的共同的“器官”。众多的胶粘剂品种,它们到底是用什么样的“手”将被粘材料牢牢抓住?各种粘附理论做出了不同的回答。

机械结合理论

机械结合理论认为,由于胶粘剂分子具有无孔不入的本领,粘涂时,大批的胶粘剂分子一起朝被粘表面上的孔、缝里钻,通过固化过程,像许多小钩子似的使涂层与基体表面互相咬合起来,再也退不出来。机械结合理论是最早提出的粘附理论,这一理论曾一度被斥之为“门外汉理论”而不被重视。但进一步研究提供的许多实验材料证实,机械因素确是形成粘接强度的基本因素之一。现在许多粘涂场合的表面粗糙化处理,在很大程度上正是依据此原理进行的,但不能用它单独解释粘涂现象。

吸附理论

吸附理论认为,胶粘剂与被粘物表面结合,不需要什么“手”。任何物质分子之间像是有感情似的,它们之间本来就具有一种吸引力,这种力是分子间力,也就是所谓的范德华力和氢键。分子间力是粘接力的最主要来源,它广泛存在于所有的粘涂体系中。吸附理论得到许多研究者的支持,但要得到结合良好的粘涂层,仅有物理吸附是不够的。

吸附理论认为,胶粘剂与被粘物表面结合,不需要什么“手”。对于金属、陶瓷等无机物的粘涂,扩散理论是无能为力的。

静电理论

静电理论认为,当胶粘剂和被粘物体系恰好是电子的供需双方这一组合时,它们互相一接触,就会在界面的两侧产生性质相反的静电荷,即形成双电层。由于异性相吸,从而产生静电引力,这就是粘附力。有实验证明了静电作用的存在,但这种作用仅存在于能够形成双电层的粘涂体系中,因此不具有普遍性。

扩散理论

扩散理论认为,分子或链段的热运动(微布朗运动)产生了胶粘剂和被粘物分子之间的互相扩散,从而使这个物体的分子跑到那一个物体的表面层里,那一个物体的分子也跑到这个物体的表面层里,中间的界面逐渐淡化,最终二者亲如一家,彼此牢牢地结合在一起。扩散理论实质上是胶粘剂与被粘物在界面处发生互溶,所以它只适用于解释与胶粘剂相溶的链状高分子材料的粘涂,并受热力学条件的限制。对于金属、陶瓷等无机物的粘涂,扩散理论是无能为力的。

化学键理论

化学键理论认为,粘涂过程中,胶粘剂与被粘物表面发生化学反应,而在界面上形成化学键结合,像铁链一样,把两

粘附力由化学键、分子间力、静电力和机械力等多种因素构成,只是在不同的粘涂体系中各自的贡献大小不一而已。

者牢固地连接起来。化学键的强度要比范德华力高得多。胶粘剂与被粘物之间如果能形成化学键,无疑对提高粘涂层的性能会大有好处。化学键的形成不仅可以提高粘涂层的结合强度,而且可以改善涂层抵抗各种环境作用的能力,因此人们在进行粘涂时,总是希望形成尽可能多的化学键。但是化学键的形成必须满足一定的量子化条件,很难做到胶粘剂和被粘物之间的每一个接触点都形成化学键。一般情况下,单位面积上化学键的数目要比分子间作用力的数目少得多,涂层结合强度主要还是来自分子间的作用力。

同是解释为什么粘涂层与基体表面能牢牢结合在一起这一问题,不同的理论做出了不同的回答。我们不能简单地说明哪一个对,哪一个错,因为粘附现象不是用单一模型所能解释的,而可能同时有几种学说才能予以说明。可以认为,粘附力由化学键、分子间力、静电力和机械力等多种因素构成,只是在不同的粘涂体系中各自的贡献大小不一而已。

9.5 粘涂工艺

选择了适当的胶粘剂,有了粘附理论的指导,要想获得良好的涂层,还必须采用合理的粘涂工艺:粘→涂胶→固化→涂层加工。

(1) 初清洗

初清洗主要是除去待修表面的油污、锈迹,以便测量,制定粘涂修复工艺和进行预加工。

零件的初清洗可先在汽油、柴油或煤油中粗洗,最后用

粘前表面处理就是用机械、物理、化学等方法清洗、粗化、活化被粘物表面,获得最佳的表面状态,以利于形成结合良好的粘涂层。

丙酮清洗。

(2) 表面处理

表面处理就是用机械、物理、化学等方法清洗、粗化、活化被粘物表面,获得最佳的表面状态,以利于形成结合良好的粘涂层。粘涂前,进行表面处理的主要目的是:

① 清洗被粘涂表面

任何零件的表面,在经过冷加工、热加工、运输及贮存后,表面会有一层氧化物、氢氧化物、润滑油、防锈油、脱模剂、灰尘等异物污染层,这些都妨碍胶粘剂与零件表面的牢固结合,需要进行适当的处理。如果不处理直接进行粘涂,则因为这些附着物结构疏松,内聚力低,与胶粘剂结合力弱,易在此层引起破坏,故不可能获得结合良好的粘涂层。

此外,任何暴露在空气中的金属、玻璃、陶瓷表面,一般都吸附有一定的水分和气体,而被一层水膜所覆盖,不仅影响胶粘剂的浸润,而且在加热固化过程中还会产生气泡,影响涂层性能。

② 粗化被粘涂表面

对粘涂来讲,真正光滑的表面并不有利,表面具有适当的粗糙度比较理想。这样可以增大粘涂面积,有利于胶粘剂渗透,增强机械嵌合作用,从而提高涂层与物体表面的结合强度。但粗糙度要适当,否则空隙过大,积存水分和空气,结合强度反而会下降。常用的粗化方法有:手工打磨、喷砂、机械加工等。

③ 活化被粘表面

对一些非极性表面,如聚乙(丙)烯、聚四氟乙烯等,若不

对于一般的胶粘剂,表面处理是不可缺少的重要环节。

引入活性基团,则很难粘涂。通过专门的表面处理,可以解决这些问题。

④ 改变被粘表面的化学结构,为形成化学键结合创造条件

事实证明,表面处理与否,方法如何,对粘涂层的结合强度影响很大。即使是对于可进行油面粘涂的第二代丙烯酸酯胶、吸油性环氧胶、厌氧胶等,也可以经过表面处理使粘接强度进一步提高。这表明,表面处理仍然具有十分重要的意义。表面处理不仅可以提高涂层与基体的结合强度,而且能够提高涂层的耐久性和使用寿命。对于一般的胶粘剂,表面处理是不可缺少的重要环节。

(3) 配胶

作为粘涂层的胶粘剂通常是由多组分组成,为了获得最佳效果,必须按比例配制,每次配胶量的多少,应根据胶粘剂的适用期、季节、环境温度和实际用量大小而定,随用随配。胶粘剂各组分在混合搅拌均匀后,应该立即进行粘涂。

(4) 涂胶

粘涂层的涂敷方法主要有三种:刮涂法、刷涂压印法、模具成形法。施工时具体采用哪种方法,应根据涂层设计方式,涂敷面积大小、零件形状及施工现场情况等条件而定。

① 刮涂法。它是先把胶粘剂涂在清理好的零件表面上,然后用金属或非金属刮刀把多余的胶粘剂刮掉,以达到所要求的尺寸。刮涂法操作工艺简单,一般情况需后续加工。这种方法适用于轴颈的修复。

② 刷涂压印法。它是先把涂料涂敷在清理好的导轨面

粘涂层的涂敷方法主要有三种：刮涂法、刷涂压印法、模具成形法。

上,再用制好的与之配对的摩擦副压制成形。这种方法不需后续加工,适用于大中型机床导轨面的制造和修复。

③ 模具成形法。它又分模具涂敷成形法和模具注射成形法两种。它是先在模具上涂脱模剂,再注胶,待固化后脱模,一次成形。它不需后续加工,适用于孔颈及批量修复的零件。

(5) 固化

不同的胶粘剂,其固化条件也不同。有的需要靠光的照射而引起固化,如光敏胶粘剂;有的需要隔绝空气固化,如厌氧胶;还有些需要加温加压固化。粘涂时,多数胶粘剂室温即可固化。但即使是低温或室温固化的胶粘剂,经过适当的加热处理后,粘涂层的结合强度也会普遍提高。

(6) 涂层加工

对于不需后续加工的涂层,可用锯片、锉刀等修整零件边缘多余的胶层。涂层表面若有较大气孔,则可先用丙酮清洗干净,再用胶修补,固化后研平。

对于需要后续加工的涂层,可用车削或磨削的方法进行加工,以达到所要求的修复尺寸和精度。

9.6 粘涂技术在设备制造与维修领域 大显身手

粘涂技术的应用

粘涂技术有两大功能:一是使新品零件获得多种功能;

粘涂技术有两大功能：一是使新品零件获得多种功能，二是使损坏、报废的设备零件获得再生。

二是使损坏、报废的设备零件获得再生。具体可以应用于以下几方面：

① 制备润滑涂层。在摩擦部件表面制备润滑涂层，不仅可以降低摩擦磨损，省去原机械设计中复杂的油泵、油路系统，而且与常规油脂润滑相比，可以在高温、高负荷、超低温、超高真空、强氧化还原和强辐射等环境条件下有效地润滑，并且，不会造成环境污染。此项技术已在航空、航天及民用机械等方面获得应用。

② 制备功能涂层制备导电、导磁、隔热、绝缘、减振、降噪等功能涂层。

③ 修补铸造缺陷。铸造缺陷(气孔、砂眼)一直是耗费资金的大问题。修复不合格铸件常规方法需要熟练工人，耗费时间，并消耗大量材料。相比之下，采用表面粘涂技术修补铸造缺陷，简便易行，省时、省工，效果良好。

④ 修复零件的磨损及尺寸超差。零件磨损及尺寸超差约占机械零件失效形式的70%，采用表面粘涂技术，将零件尺寸恢复到设计要求，简单易行，不需加热，并且涂层厚度不受限制。

⑤ 修复零件表面的划伤。液压缸体、机床导轨划伤后，可采用粘涂技术进行修复。

⑥ 用于零件防腐。腐蚀是导致设备零件失效、发生事故的重要因素之一，给国民经济造成重大损失。特别是石油化工行业以及在海洋大气环境下尤为突出。采用表面有机涂层防腐，是目前行之有效的防腐蚀措施之一。表面粘涂可广泛应用于腐蚀部位的修复和预保护。例如，化工管道、贮

“滴、冒、漏、渗”一直是化工行业经常遇到的现象,这些问题用表面粘涂方法解决,十分安全可靠。

液池、反应釜、船舶壳体、螺旋桨等,均可采用表面粘涂层防腐。

⑦ 用于设备零件的密封堵漏。“滴、冒、漏、渗”一直是化工行业经常遇到的现象,这些问题用表面粘涂方法解决,十分安全可靠。它不仅可以停车堵漏、密封,而且可以在不影响生产进行的前提下带温、带压堵漏。它可给企业挽回巨大经济损失,其效益十分显著。

举 例

汽车发动机的汽缸、活塞环、活塞裙以及连杆机构的大头轴承和小头轴承等部位,工作一定时间后,容易发生磨损,影响发动机正常工作。如果在装车前,在这些部位制备一层润滑涂层,既可以改善滑动性能和密封性能,从而使发动机的效率得到提高,又能起到减震、降噪和取消磨合工序的作用。这项技术已应用于年产近百万辆的“美洲豹”汽车,取得了显著的社会效益和经济效益。

天津航道局 215 挖泥船,液压缸内径 360mm,长 4550mm,工作油压 21MPa。工作中由于某种原因造成内表面大面积严重划伤,划伤局部长 1000mm,宽 100mm,深 7mm,且多处划伤连片,严重影响液压缸使用,急需修复。修复该液压缸需要进入缸内施工,但是,由于缸内径只有 360mm,而人的肩宽一般 400mm 左右,人进出困难,故只能从一端进入,另一端只有几个内径 100mm 的小孔,通风差,条件恶劣,修复难度大。采用堆焊、电刷镀、热喷涂等方法,

采用堆焊、电刷镀、热喷涂等方法,很难在缸内施工;采用粘涂技术可在对液压缸无任何解体、损伤情况下,对其进行修复。

很难在缸内施工;采用粘涂技术很好地解决了这一修复难题。它可在对液压缸无任何解体、无任何损伤情况下,对其进行修复。其工艺简便可靠,修复速度快。

零件表面划伤,有腐蚀麻点、铸造气孔,这些都是经常遇到的现象,一般用粘涂方法可以修复,但颜色往往跟被修复零件基体不一致;电刷镀方法由于受镀层厚度所限,难以修复零件划伤、凹坑缺陷。而采用粘涂—电刷镀复合工艺,就可以很好地解决这一问题。首先用导电胶(TG916、TG918)填平凹坑、麻点等缺陷,经打磨、抛光后再进行电刷镀。采用粘涂—电刷镀复合工艺修复后,既能恢复零件尺寸满足使用要求,又非常美观,甚至可以和新品零件相媲美。

10

1+1>2 的复合 表面技术

前面介绍的几种常用表面技术,在一些产品上各自都能展现出神奇的功能。但是每一种表面技术都有其长处也有其不足,有其特殊作用的一面也有其局限性。实际工程问题是复杂的,有许多工况要求仅靠单一的表面技术是无法解决的,于是以综合治理为基本原则的复合表面技术相继出现并迅速得到发展。

复合表面工程技术是指将两种或多种表面工程技术以适当的顺序和方法复合在一起,或以某种表面工程技术为基础制造复合涂层的技术。通过这些复合,能够发挥其所含的不同技术或不同涂层材料的各

复合涂层能够发挥其所含的不同技术或不同涂层材料的各自优势,有机配合,取长补短,从而可以得到最优的表面性能,达到 $1+1>2$ 的效果。

自优势,有机配合,取长补短,从而可以得到最优的表面性能,达到 $1+1>2$ 的效果。

复合表面工程技术又被称为第二代表面工程技术,它是发展一系列高新技术的重要保障,是当前表面工程的重要发展方向。

复合表面工程技术的分类方法很多,本书从复合的方式、方法加以介绍。

10.1 柏油路面式的复合

柏油路面主要是由沥青和石子混合碾压而成。碎石子的作用是增加路面的强度和耐磨性,沥青起着粘结作用并保证路面的塑性。这种组合在学术上叫作硬质点软基体双相结构。

在用表面技术解决工程问题时,这种硬质点软基体双相结构,或者与其相反的软质点硬基体的双相结构,都是非常具有应用价值的。

常用的硬质点有元素的氧化物(氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化铬)、碳化物(碳化钨、碳化钛、碳化硅、碳化锆)、氮化物(氮化钛、氮化硼、氮化钨)等。在零件表面涂覆层中加入硬质点的作用,多数是提高涂覆层的耐磨性。

常用的软质点有石墨、二硫化钼、聚四氟乙烯、氟化石墨等。在零件表面涂覆层中加入软质点的作用,多数是提高涂覆层的固体润滑性。

往涂覆层中加入这些硬质点或软质点的方法,有机械混

在用表面技术解决工程问题时,这种硬质点软基体双相结构,或者与其相反的软质点硬基体的双相结构,都是非常有应用价值的。

合法和使用得最多的共沉积法。

机械混合法主要在粘涂技术中使用。在胶粘剂中混合入一定量的石墨粉或二硫化钼粉,可以增加涂覆层的润滑性;而混合入一定量的银粉和铜粉,可以使涂层具有导电性;混合入一定量的铝粉、铜粉、石墨粉和铁粉,则可以提高涂层的导热性。

共沉积法主要用在槽镀和电刷镀技术中。取一定量的不溶解的固体微粒(质点)加入电镀液中,不断搅拌,随着镀液中的金属离子在零件表面放电而沉积出镀层,这些固体微粒也就弥散镶嵌在镀层当中。

例如以氨基磺酸镍为主盐的槽镀溶液中加入直径为 $2.5\mu\text{m}\sim 4.5\mu\text{m}$ 的碳化硅颗粒,镀出的复合镀层是以镍为基体,同时弥散镶嵌着 $2\%\sim 4\%$ 的碳化硅颗粒。这种镍—碳化硅复合镀层作为发动机气缸内壁,其耐磨性比普通铁套提高1.6倍。

金刚石砂轮的传统制造方法是在胶粘剂中混合加入金刚石颗粒涂覆在45钢的轮盘上,或者用纯槽镀的共沉积方法使金刚石颗粒弥散镶嵌在青铜镀层中。作者领导的研究小组应用电刷镀的方法使粒度为120号的金刚石颗粒与镍镀层共沉积,获得了新型的金刚石砂轮。这种金刚石砂轮的制作方法跟前两种制作方法相比,大大节省了金刚石颗粒,而且金刚石颗粒分布均匀,密度适中,结合牢固,砂轮的使用寿命也长。

通过这种层状结构的复合来制备具有特殊性能的表面层。

10.2 胶合板式的复合

常用的三合板和五合板是用很薄的木板使层层纹路交错粘结在一起压制而成,它的强度比等厚度的均质木板高得多。在应用表面技术解决工程问题时也常通过这种层状结构的复合来制备具有特殊性能的表面层。真空镀膜技术制作的碳化钛膜与基体元素在高温下能发生强烈的互相扩散,可得到高的结合强度,但较脆;氮化钛膜具有良好的化学稳定性和抗粘着磨损能力,又呈美丽的金黄色,但硬度比碳化钛要低;而氮碳化钛的性能居于两者之间。把这几种膜复合起来,发挥协同效能,优势互补,能取得良好效果。复合时,常以碳化钛作底层,氮碳化钛作中间层,氮化钛作表层。例如,一种用气相沉积法在 YGB 硬质合金拉丝模上镀制的碳化钛-氮碳化钛-氮化钛复合涂层,经 300 多个模具考核表明,单位磨损(孔径扩大 0.01mm)生产量提高 1~4 倍,断丝几率小,抗粘着性好,拉出的丝表面质量好。

另一种是用化学气相沉积法制作的七层复合涂层,其结构是:基体-碳化钛-氮碳化钛-碳化钛-氮碳化钛-碳化钛-氮碳化钛-氮化钛,厚度为 $6\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$,将这种涂层用在工模具上取得了明显效果。用在 Cr12MoV 合金钢上,复合涂层与基体的结合强度比单相的碳化钛涂层提高 2 倍;用在 9Cr18 钢上,耐磨性比未加涂层和单相涂层提高 1.2~44 倍。由涂层

复合涂层与基体的结合强度比单相的碳化钛涂层提高 2 倍；用在 9Cr18 钢上，耐磨性比未加涂层和单相涂层提高 1.2~44 倍。

磨损表面形貌可以看出，复合涂层的韧性比较好。由接触疲劳试验表明，复合涂层使 9Cr18 不锈钢的滚动接触疲劳的额定寿命提高了 4 倍。一些工厂还把这种七层复合镀技术用在 YGB 冷拉模、Cr12MoV 冷压模及刀具表面，使用寿命分别提高 3~7 倍。

为什么一些小卧车上的电镀层，在风吹雨淋下能长久保持它那银亮的光泽而毫无锈迹，而有的电镀桌椅腿和扶手在室温中不久就会变色发乌甚至锈迹斑斑？这里面有一个很重要的原因，那就是镀层的结构体系设计是否得当。现今，在摩托车、汽车等交通工具上，以及在严酷环境下使用的钢铁上已经越来越多地使用多层镍/铬电镀层。多层镍/铬镀层体系具有优良的耐蚀性和外观。常用的多层镍/铬组成类型有：

- 半光亮镍/光亮镍/铬；
- 半光亮镍/光亮镍/镍封/铬；
- 半光亮镍/高硫镍/光亮镍/铬；
- 半光亮镍/高硫镍/光亮镍/镍封/铬。

从单层镍到双层镍、三层镍体系，其耐蚀性和外观越来越好。使用中，单层镍体系在表面的铬层缺陷处先发生针孔腐蚀，并迅速穿透镍层至基体；双层镍体系的腐蚀向横向扩展，腐蚀坑呈“平底”特征；三层镍体系的腐蚀点小而分散，延缓了腐蚀向纵深发展。多层镍/铬层不仅防护装饰性能好，而且可以做得很薄，成本低廉。

为解决两种材料的膨胀系数和晶格结构都相差很大,不能相互扩散形成固溶体这一难题,发展了一种新的复合方法即梯度涂层。

10.3 阶梯式的复合

阶梯有步步高的意思。在应用表面技术解决工程问题时,有时遇到这样一个难点,也就是涂层材料与零件基体材料不同,两种材料的膨胀系数和晶格结构都相差很大,两种材料中的元素不能相互扩散形成固溶体。在这种情况下制备出的表面涂层与基体之间存在较大的内应力,使得涂层与基体结合不牢。为解决这一难题,发展了一种新的复合方法即梯度涂层。它可使基体到涂层的成分逐渐变化,能形成一个缓和应力的过渡层,既保证了结合的牢靠,又保证了涂层的特殊性能。热喷涂、电刷镀、溅射镀膜、离子束辅助沉积等技术都可制作梯度涂层。

例如氧化锆是很好的隔热材料,但氧化锆和钢基体的热膨胀系数差异较大,再加上氧化锆这种陶瓷类材料的脆性很大,因而用热喷涂技术在钢质零件上制备出的氧化锆陶瓷容易破裂、剥离。梯度复合陶瓷的做法是,先在零件上喷涂镍包铝作为底层,充分利用镍包铝粉在喷涂时的放热反应增加结合强度。然后,喷涂镍包铝与氧化锆的混合粉末构成中间层,喷涂中间层时镍包铝粉末的数量控制由多到少,而氧化锆粉末的数量控制由少到多,使涂层成分发生梯度变化,最外层为纯氧化锆涂层。这种梯度涂层比纯氧化锆涂层,在发挥其隔热作用的同时具有更高的抗机械冲击、热冲击性能,喷涂层的厚度可达 3mm~4mm。

当前国内外对梯度涂层的研究是热点之一,利用这一原

制做钢基陶瓷耐磨、耐蚀复合衬管时,用到一种叫作离心自蔓延高温合成的技术,它是利用高温放热反应的热量使化学反应自动持续下去的一种技术。

理可以获得多种功能的涂层,因而学名上叫作功能梯度涂层。

10.4 离心分层式复合

制做钢基陶瓷耐磨、耐蚀复合衬管时,用到一种叫作离心自蔓延高温合成的技术,它是利用高温放热反应的热量使化学反应自动持续下去的一种技术。这类“自动蔓延”的反应简单、快速、耗能少。目前用它已能合成数百种陶瓷、金属间化合物等耐高温无机材料。

用离心自蔓延合成技术制作钢基陶瓷复合管材的具体方法有一种叫离心铝热剂法(C—T法)。C—T法的原理如图 10.1 所示。它是在钢管内装入铝热剂粉末(如铝粉、 Fe_3O_4 粉及各种添加剂粉),并放在旋转装置上,当在其一端点火后,便依靠反应自身放出的热量使燃烧波从一端传播到另一端,从而在装有粉末的整个管道上得到所需的镀层。这种反应温度可达 3000°C 以上,足以使反应物和生成物熔化,

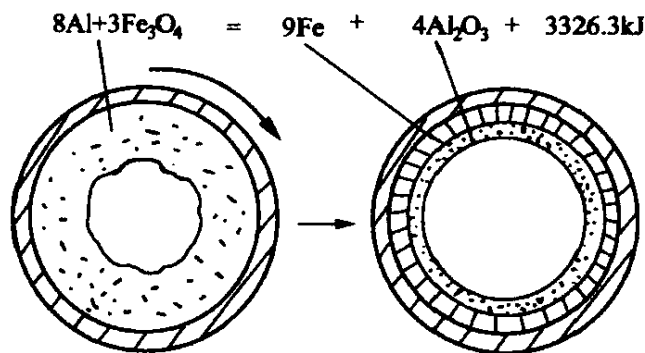


图 10.1 C—T 法形成钢基陶瓷复合衬管示意图

在粉末中加入一定量的添加剂可有效降低衬层的气孔率，提高陶瓷层的韧性、耐腐蚀性和耐磨性。

并靠旋转产生的离心力使密度不同的液态产物分离，结果形成以钢为基体，Fe 为过渡层，耐蚀、耐磨、耐热的 Al_2O_3 为表层的复合衬管。

就复合管三层组织的两个界面而言，选择合适的铝热剂成分和工艺参数，可使铁层与基体达到理想的冶金结合，陶瓷与铁层产生参差不齐的机械结合。实践表明，在粉末中加入一定量的添加剂（如氧化硅、氮化硅、氧化镁、锰化合物和稀土合金等），可有效降低衬层的气孔率，提高陶瓷层的韧性、耐腐蚀性和耐磨性。有的还在氧化铝表面进行了无渗透釉层处理，使得衬层在强酸、强碱水溶液中浸泡的失重率比同样条件下的不锈钢小 4 个数量级。

利用离心自蔓延高温合成技术除能制做钢基陶瓷复合涂层外，还能合成多种难熔化合物和硬质合金。由于该技术是靠高温放热反应自动生成所需的材料，因而它有着广泛的应用前景。目前国内已经有一些企业在批量生产上述钢基陶瓷复合衬管。

10.5 先喷后熔式复合

在表面技术大家族中，各种表面技术之间的复合应用可以优势互补，起到了为虎添翼的效果。

先“喷”后“熔”，在解决工程问题时应用得比较多。可以在氧-乙炔火焰喷涂形成喷涂层后，紧接着再用氧-乙炔火焰将喷涂层加热至熔化状态；也可以用等离子弧喷涂，紧接着用等离子弧重熔。

先“喷”后“熔”，在解决工程问题时应用得比较多。已建立起专用的自熔性合金粉末体系。

近几年发展比较快的是对喷涂层用激光或电子束重熔。氧-乙炔喷熔技术比较成熟，已建立起专用的自熔性合金粉末体系，对于磨损量较大，而又不易变形的零件非常适用。对一些表面性能要求很高的精密零件，如阀门座、透平叶片边缘等，可先用热喷涂的方法在零件表面喷一层均匀的合金粉末或复合粉末，然后用激光或电子束进行加热重熔。激光束和电子束都是高能量密度热源，对任何金属和陶瓷都能熔化，而且加热至相变温度的时间只有几毫秒，非常之快。同时激光束和电子束加工时的工艺参数便于实现计算机自动控制，精确地控制熔覆效果可恰到好处。激光束和电子束可以使热喷涂层与基体的结合由以机械结合为主变成全面冶金结合，结合层可控制在 $2\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ ，过薄会影响结合强度，过厚则易冲淡涂层中的合金成分。用激光束或电子束重熔涂层时，基体上的热影响区可控制在 $1\text{mm}\sim 2\text{mm}$ 。由于激光束和电子束的加热斑点极细，加热速度快，所以零件受热小，不易发生变形。热喷涂与激光或电子束的复合运用，可以在零部件上制备出抗磨损、抗腐蚀、抗热和抗疲劳的性能优异的表面涂覆层。国内曾对水泥厂的排尘风机叶片进行了激光重熔处理，可使叶片的寿命提高10倍以上。

10.6 美容化妆式的复合

一位女士面部皮肤较黑，还有几个蝴蝶斑，经美容师一化妆，皮肤细腻，而且“洁白无瑕”。在复合表面技术中也有类似的例子。

随着科学技术的进步,复合表面工程技术所包含的方法和
内容将愈来愈丰富,效果将愈来愈明显,它对生产发展和技术进
步的贡献也会愈来愈大。

如果机床导轨出现划伤、磨出多条很深的沟槽,或液压设备中的缸体内表面、活塞杆外表面出现划伤,则可以用导电胶把沟槽填满,待胶粘剂固化后将表面修平,也可以用钎焊锡铋合金的方法将沟槽填平。上述两种方法虽然都能将划伤修好,达到防渗漏、防脏物在沟槽中存积的主要目的,但因为胶粘剂的颜色、锡铋合金的颜色跟钢铁零件表面的颜色不一致使人非常遗憾。将表面技术复合运用,就可以解决这个问题。电刷镀技术的一个很大优点是可以把刷镀设备搬到工件旁边进行现场镀覆。运用电刷镀技术在上述修复后的零件表面上镀一层薄薄的镍-钨合金,既可以掩盖伤痕,又可以提高零件表面的耐磨性,真是一举多得。

作者的一位老朋友有一件工艺品——汉白玉马,在搬家时不慎从脖子处给碰断了,老先生十分惋惜,求助作者给粘一粘。作者让助手用复合表面技术进行修理。先用粘涂技术将断裂部分牢牢粘好,表面打平后又用非金属表面电刷镀技术在断口附近镀了一圈金镀层。这样不仅看不出断口,还给汉白玉马带上了金项链。老先生看后,连连称道:神奇!神奇!

上面介绍了六种复合方法和实例说明,复合表面工程技术在提高零件的耐磨、耐蚀、耐高温和自润滑等性能方面具有显著作用,都能达到1加1大于2的效果。

随着科学技术的进步,复合表面工程技术所包含的方法和
内容将愈来愈丰富,效果将愈来愈明显,它对生产发展和
技术进步的贡献也会愈来愈大。

参考文献

- [1] 徐滨士 主编. 表面工程与维修. 北京: 机械工业出版社, 1996
- [2] 徐滨士 主编. 面向二十一世纪的表面工程. 北京: 机械工业出版社, 1997
- [3] 赵文轸 主编. 材料表面工程导论. 西安: 西安交通大学出版社, 1998
- [4] 刘江南 主编. 金属表面工程. 北京: 兵器工业出版社, 1995
- [5] 曲静信, 汪泓宏 主编. 表面工程手册. 北京: 化学工业出版社, 1998
- [6] 李国英 主编. 表面工程手册. 北京: 机械工业出版社, 1997
- [7] 徐滨士 主编. 坦克零件表面工程学. 北京: 装甲兵工程学院, 1993
- [8] 陈学定, 韩文政 主编. 表面涂层技术. 北京: 机械工业出版社, 1994
- [9] 陈天民等主编. 热处理设计手册. 北京: 机械工业出版社, 1993
- [10] Qiao Yulin, et al. The tribochemical mechanism of the borate modified by N-containing compound as oil additive. *Wear*, 1998 (215)
- [11] 乔玉林, 徐滨士等. 表面修饰的硼酸盐润滑油添加剂的摩擦学性能之研究. *摩擦学学报*, 1998(1)
- [12] Qiao Yulin, Xu Binshi, Ma Shinning. Effect of the basic-nitrogen compounds on tribological performance of sulfurized olefin. *Lubrication Science*. 1998(3)
- [13] 乔玉林, 徐滨士, 刘维民, 薛群基等. 含纳米微粒的多功能复合润滑油添加剂. *新工艺新技术*, 1998(4)
- [14] 马世宁, 乔玉林, 徐滨士. 减摩技术与设备维修. *中国设备与维修*. 1998(10)
- [15] 田民波, 刘德令编译. 薄膜科学与技术手册. 北京: 机械工业出版社, 1991
- [16] 李云奇 主编. 真空薄膜技术与设备. 沈阳: 东北工学院出版社,

1992

- [17] 汪泓宏, 田民波编著. 离子束表面强化. 北京: 机械工业出版社, 1992
- [18] (美) T. S 苏达山, 范玉殿等译. 表面改性技术. 北京: 机械工业出版社, 1992
- [19] 中国机械工程学会热处理学会主编. 表面沉积技术. 北京: 机械工业出版社, 1989
- [20] (日) 竹田博光, 康永林, 在克智译. 陶瓷镀层. 香港: 思远出版社, 1993
- [21] 唐伟忠 著. 薄膜材料制备原理、技术及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1998
- [22] 胡传忻 主编. 表面处理技术手册. 北京: 北京工业大学出版社, 1997
- [23] 陈宝清 编著. 离子束材料改性原理及工艺. 北京: 国防工业出版社, 1995
- [24] Sudarshan T S 著. 范玉殿等译. 表面改性技术工程师指南. 北京: 清华大学出版社, 1992
- [25] 张振学, 朱绍华, 谭俊. 氮离子注入印制板钻头试验研究. 装甲兵工程学院学报, 1997(2)
- [26] Zhang Zhenxue, Zhu Shaohua, Tan Jun, Xu Longtang. A New Application of IBST on PCB Drills. Proceedings of the ICSE Shanghai'97. Beijing: China Machine Press, 1997
- [27] Hirvonen K. Current topics of ion beam R&D. Surface and Coatings Technology, 1994(65)
- [28] 阙希文, 程肃之. 离子注入应用新领域. 机械工程材料, 1991(3)
- [29] 刘江龙, 邹至荣, 苏宝榕. 高能束热处理. 北京: 机械工业出版社, 1997
- [30] 闫毓禾, 钟敏霖编著. 高功率激光加工及其应用. 天津: 天津科学技术出版社, 1994
- [31] 李志忠 编著. 激光表面强化. 北京: 机械工业出版社, 1992

- [32] 赵家萍, 李保成 编著. 高能率热处理. 北京: 兵器工业出版社, 1992
- [33] 郭鹤桐, 张三元 编. 复合镀层. 天津: 天津大学出版社, 1991
- [34] 梁志杰 主编. 非金属刷镀技术. 北京: 机械工业出版社, 1991
- [35] 梁志杰 主编. 摩擦喷射电镀技术. 台湾: 台湾金属工业出版社, 1993
- [36] 徐滨士 等. 新型高速电弧喷涂枪的开发研究. 中国表面工程, 1998(3)
- [37] Xu B. et al. The Experimental Study on Arc Sprayed Mould making for Helicopter Components. Thermal Spray Meeting the Challenges of the 21st Century. USA; 1998
- [38] 中国腐蚀与防护学会 主编. 腐蚀与防护全书——热喷涂. 北京: 化学工业出版社, 1992
- [39] Pawlowski L. The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings. England: John Wiley and Sons. Ltd. , 1995
- [40] 邓世均. 高科技时代的热喷涂技术. 材料保护, 1995(8)
- [41] 余承业 等主编. 特种加工新技术. 北京: 国防工业出版社, 1995
- [42] 远田吉郎. 表面工学. 日本: 株式会社养贤堂, 1985
- [43] 徐滨士等编著. 表面工程的理论与技术. 北京: 国防工业出版社, 1999