

高等院校教学用书

表面工程

SURFACE ENGINEERING

黎樵燊 白晓军 朱有兰 编著

中国科学技术出版社

高等院校教学用书

表面工程

黎樵棨 白晓军 朱有兰 编著

江苏工业学院图书馆
藏书章

中国科学技术出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

表面工程/黎樵桀,白晓军,朱有兰编著.—北京:
中国科学技术出版社,2001.11

I.表... II.①黎...②白...③朱... III.金属表面保护 IV.TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 079223 号

中国科学技术出版社

北京海淀区中关村南大街 16 号 邮政编码:100081

电话:62179148 62173865

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
北京市卫顺印刷厂印刷

*

开本:787 毫米×1092 毫米 1/16 印张:21.125 字数:544 千字

2001 年 11 月第 1 版 2001 年 11 月第 1 次印刷

印数:1—1500 册 定价:32.00 元

(凡购买本社的图书,如有缺页、倒页、
脱页者,本社发行部负责调换)

前 言

20世纪80年代以来,表面工程已形成和发展成为直接与各种表面现象和过程相关的、涉及多个学科领域且应用非常广泛的新学科体系,它不仅研究各类材料的表面失效和机理、并运用各种表面技术进行防护,而且为高新技术提供工艺和材料的支持。表面工程学科是适应现代工业、国防和科学技术对各种材料和机器部件表面性能日益复杂和日益严格的要求而形成和发展的。表面工程技术作为应用于各工业领域和新材料、微电子、光电子等先进产业的基础技术,在高新技术的开发、生产发展、产品质量和经济效益的提高,节约能源和资源,以及美化和提高人民生活水平等方面发挥着越来越大的作用,并已成为新世纪各国致力研究和开发的关键技术之一。

近年来,很多工程领域都涉及到对表面工程技术的迫切需求,在高等学校亦相继开设了表面工程技术类课程。但是,目前能深入浅出地系统论述表面工程各个主要领域,同时又能反映表面工程的最新理论和技术成就的书籍尚感缺乏。作者按照广东省教育厅的高等学校重点教材建设计划,在多年教学实践和科学研究的基础上编写本书,作为高等学校研究生和高年级本科生的基本教材,同时也作为向广大工程技术人员提供的简明扼要的表面工程技术参考书。为此,本书的编写在理论上力求概括全面和深入浅出,在技术上力求实用,以适应各方面的需要。

表面工程学科体系涉及面甚广,它包括表面工程基础理论、表面强化和加工技术、表面质量检测控制和表面工程技术设计等方面。本书作为高等学校教材和工程技术人员的简明参考书,不可能把这些内容全部涵盖,而是侧重于表面强化技术方面的较详细论述。关于表面工程基础理论所牵涉的摩擦和磨损理论、腐蚀和防护理论及疲劳断裂理论等,因均有该领域的专著和教材参考,故本书仅在第一章中对材料表面与界面的特性及表面失效的形式作了简明扼要的叙述。关于表面质量检测控制和表面工程技术设计,拟另行编写单独的书籍,本书亦从略。

本书共分十章,其中绪论和第一至五章、七至九章由黎樵棨编写,第六章由白晓军编写,第十章由朱有兰编写,全书由黎樵棨统稿;陈海燕老师协助处理书中部分图表。在本书编写过程中引用了参考文献中的一些图表和数据,谨此向有关作者致谢。

表面工程技术正在迅速发展,新技术、新工艺和新设备日新月异;作者水平有限,疏漏和不当之处,敬请有关专家和读者批评指正。

目 录

绪论	(1)
§ 1 表面工程及其发展	(1)
§ 2 表面工程学科体系	(3)
§ 3 表面层的特性和分类	(5)
3.1 表面层的特性	(5)
3.2 表面层的分类	(5)
第一章 材料的表面与界面	(7)
§ 1 材料表面的基本特性	(7)
1.1 界面与表面	(7)
1.2 表面能和表面张力	(7)
§ 2 表面原子结构	(8)
2.1 表面原子的静态结构	(8)
2.2 表面原子的动态结构	(10)
§ 3 实际材料的界面与表面	(11)
3.1 材料界面的类型	(11)
3.2 固体材料表面的几何特性	(11)
3.3 固体材料表面的组织和力学特性	(12)
3.4 固体材料表面的化学特性和表面吸附	(13)
§ 4 材料和设备部件的表面失效问题	(16)
4.1 失效和失效模式分析	(16)
4.2 腐蚀失效	(17)
4.3 磨损失效	(20)
4.4 疲劳失效	(23)
参考文献	(24)
第二章 材料表面清理与精整	(25)
§ 1 清洗	(26)
1.1 溶剂清洗	(26)
1.2 水基清洗剂清洗	(29)
1.3 碱液清洗	(29)
1.4 电解清洗	(33)
1.5 乳化液清洗	(34)
1.6 二氧化碳精密清洗	(35)

§ 2 机械清理与精整	(39)
2.1 喷砂	(39)
2.2 刷光	(42)
2.3 磨光和机械抛光	(42)
2.4 滚光	(43)
§ 3 蚀洗与中和	(44)
3.1 化学强腐蚀	(44)
3.2 电解腐蚀	(46)
3.3 弱腐蚀	(47)
3.4 光化处理	(47)
3.5 中和处理	(47)
§ 4 无光处理和抛光处理	(48)
4.1 无光处理	(48)
4.2 抛光处理	(48)
参考文献	(50)

第三章 金属的电镀	(52)
§ 1 金属电沉积的理论基础	(52)
1.1 离子在金属电极上的放电沉积	(52)
1.2 电结晶过程	(56)
1.3 镀层的组织结构	(59)
1.4 金属沉积层的厚度分布	(60)
1.5 微观分散能力(整平和光亮)	(63)
§ 2 镀层的类型和基本要求	(64)
2.1 镀层的类型	(64)
2.2 对镀层的基本要求	(65)
§ 3 单金属电镀工艺	(65)
3.1 镀锌	(65)
3.2 镀铜	(74)
3.3 镀铬	(80)
3.4 镀镍	(85)
3.5 镀镉	(89)
3.6 镀锡	(90)
§ 4 电镀合金	(92)
4.1 合金电沉积的基本原理	(92)
4.2 电镀合金工艺	(98)
§ 5 电刷镀和流镀	(108)
5.1 电刷镀的原理和特点	(108)
5.2 电刷镀的设备和工艺	(109)
5.3 电刷镀的应用	(114)

5.4 流镀技术简介	(115)
参考文献	(117)
第四章 化学镀	(118)
§ 1 化学镀的基本原理	(119)
1.1 还原沉积的电化学热力学条件	(119)
1.2 还原沉积化学镀的动力学	(121)
1.3 在金属基体上和在非金属基体上化学镀速的差别	(123)
§ 2 化学镀镍	(124)
2.1 化学镀镍的还原沉积机理	(124)
2.2 化学镀镍的溶液配方和工艺条件	(125)
2.3 化学镀镍层的成分、组织结构和性能	(129)
2.4 化学镀镍的工业应用	(132)
§ 3 化学镀铜	(133)
3.1 化学镀铜的还原沉积原理	(133)
3.2 化学镀铜的镀液配方和工艺条件	(134)
3.3 化学镀铜溶液的稳定性和维护措施	(136)
§ 4 化学镀其他金属	(138)
4.1 化学镀钴	(138)
4.2 化学镀钯	(139)
4.3 化学镀金	(140)
4.4 化学镀银	(140)
参考文献	(141)
第五章 塑料和其他非金属材料的电镀	(143)
§ 1 塑料电镀	(143)
1.1 塑料电镀的工艺流程	(143)
1.2 塑料上金属镀层的结合力	(144)
1.3 塑料制品的化学镀前表面处理	(145)
1.4 化学镀和常规电镀	(160)
§ 2 陶瓷、玻璃和其他非金属材料的电镀	(162)
2.1 陶瓷和玻璃的电镀	(162)
2.2 石膏、木材等非金属材料的电镀	(163)
参考文献	(165)
第六章 复合镀	(166)
§ 1 概述	(166)
§ 2 复合镀层的分类	(166)
§ 3 制备复合镀层的基本方法	(167)
3.1 镀液的搅拌及镀槽	(167)

3.2	复合镀层用粉体	(169)
§ 4	共沉积的基础理论	(175)
4.1	金属与分散粒子的电化学复合过程	(175)
4.2	复合共沉积机理的几种观点	(177)
§ 5	复合镀工艺及复合镀层的组织与性能	(180)
5.1	Ni/SiC 复合镀层及应用	(180)
5.2	Ni-P/SiC 复合镀层及热处理对其结构和耐磨性的影响	(181)
5.3	其他复合镀层简介	(186)
	参考文献	(187)
第七章 金属材料的化学转换处理		
§ 1 化学氧化处理		
1.1	钢铁的氧化处理	(189)
1.2	铝和铝合金的化学氧化处理	(195)
1.3	镁合金的化学氧化处理	(197)
1.4	铜和铜合金的化学氧化处理和钝化处理	(199)
§ 2 阳极氧化和着色处理		
2.1	铝和铝合金的阳极氧化处理	(202)
2.2	铝和铝合金的阳极氧化着色处理	(212)
2.3	封孔处理	(221)
2.4	镁合金的阳极氧化处理	(224)
2.5	钛和钛合金的阳极氧化处理	(225)
§ 3 磷化处理		
3.1	基本原理	(226)
3.2	工艺和方法	(228)
	参考文献	(232)
第八章 气相沉积技术		
§ 1 物理气相沉积(PVD 法)		
1.1	概述	(233)
1.2	蒸发镀膜	(235)
1.3	溅射镀膜	(239)
1.4	离子镀膜	(249)
1.5	离子注入	(258)
§ 2 化学气相沉积(CVD 法)		
2.1	概述	(268)
2.2	化学气相沉积工艺原理	(268)
2.3	CVD 设备和工艺方法	(272)
2.4	CVD 技术的新发展	(273)
2.5	CVD 技术的应用	(276)

§ 3 PVD 和 CVD 的特点和用途比较	(279)
参考文献	(280)
第九章 高能量密度表面处理	(282)
§ 1 激光束表面处理	(282)
1.1 激光的产生和特性	(282)
1.2 激光与材料表面的作用	(286)
1.3 激光加工的设备 and 功率密度范围	(290)
1.4 激光表面处理方法和工艺	(292)
§ 2 电子束表面改性	(308)
2.1 电子束的产生和对材料表面的作用	(308)
2.2 电子束表面改性工艺和应用	(309)
参考文献	(312)
第十章 热喷涂技术	(315)
§ 1 概述	(315)
1.1 热喷涂的分类	(315)
1.2 热喷涂技术原理	(316)
1.3 热喷涂的特点	(317)
1.4 热喷涂用材	(317)
§ 2 热喷涂方法	(317)
2.1 火焰喷涂	(317)
2.2 电弧喷涂	(319)
2.3 爆炸喷涂	(320)
2.4 等离子喷涂	(321)
2.5 超音速喷涂	(322)
2.6 激光喷涂	(323)
§ 3 热喷涂层的后处理	(325)
3.1 封孔处理	(325)
3.2 重熔处理	(326)
3.3 其他后处理	(326)
§ 4 热喷涂技术的新发展	(326)
4.1 热喷涂方法	(327)
4.2 热喷涂用材的发展	(327)
参考文献	(328)

绪论

§ 1 表面工程及其发展

表面工程(Surface Engineering)又称为“表面技术”、“表面处理”或“表面改性”,它是用物理、化学和(或)机械等方法,改变固体表面的形态、化学成分和(或)组织结构,以获得所要求的表面性能的各种技术的总称。表面工程实施的目的是提高材料和产品的功能、可靠性或延长使用寿命,所采用的方法包括表面加工、表面涂覆、表面改性或多种表面技术的复合处理,而且往往要经过一定的表面预处理,因此,这是一项系统工程,是多种表面技术复合所形成的表面新技术。

表面工程是一门具有悠久发展历史、同时又是非常新颖的综合的科学技术。它的历史可以追溯到遥远的古代:在穴居人时代就有用火焚烧植物来烟薰洞壁,可以认为是 CVD(Chemical Vapour Deposition,即化学气相沉积)的最早雏形;我国汉、唐甚至更早年代的兵器和日用装饰品制造工艺中,就有用到表面处理(鍍金技术、铁水浇灌渗碳、油漆等)。在近代,许多新技术成就融入和应用到表面技术中,又使它成为崭新的学科。诸如等离子喷涂、气相沉积、离子注入、激光表面处理和合金化、电子束表面改性等新工艺方法不断涌现,传统的表面处理工艺不断发展和革新,一方面使材料和制品的表面特性极大地提高,成为现代高新技术的重要支柱,另一方面也使表面工程的科技水平发展到前所未有的高度。表面工程学科现在已成为涉及众多学科和涉及近代最新技术成就的边缘和交叉工程技术。有专家预言,表面工程将成为主导 21 世纪工业发展的关键技术之一。

现代表面工程学科发展成熟的重要标志是 20 世纪 80 年代中期以后的一系列有代表性的国际、国内学术活动:

1983 年英国伯明翰大学建立沃福森表面工程研究所。1985 年,《表面工程》国际刊物发行,同年,《国际热处理联合会》更名为《国际热处理及表面工程联合会》。随之,在国际上围绕表面工程学科开展了各种学术活动。

在国内,1987 年,中国机械工程学会建立了具有学会性质的表面工程研究所;次年,国内的《表面工程》期刊出版。1989 年召开了第一届全国表面工程学术交流会,1991 年,分别召开了第二届全国表面工程学术交流会和中国表面工程学术研讨会。

自此,表面工程学科在国内外学术界引起普遍重视。

表面工程学的迅速发展,是现代化生产和生活的需要。因为材料或制品的应用与环境有关;随着经济的发展和技术的进步,材料的服役和使用环境越来越复杂,因此要求人们发展具有更多和更高性能的材料。但是,任何材料(无论是金属还是非金属材料、无机材料还是有机高分子材料)的性能都存在一定局限,不可能做到在一种材料里什么性能都满足。为了解决这个矛盾,除了研究提高单一材料的各种特性外,人们还发展了材料的复合技术,把不同材料的特性互相结合,取长补短,成为性能优异的复合材料。与此同时,材料的表面技术得到迅速发展。表面工程的重要意义还在于:在很多情况下恶劣的环境仅作用于材料的表面,一些材料或设备构件的失效也往往是先在表面萌发(如所周知,失效最主要的三种形式——磨损、腐蚀和

疲劳——大多发生或起源于表面),有些材料或制品仅要求表面具有某些特殊的功能,而从装饰意义上说也主要决定于表面和外观。所以,为了适应工作环境、服役功能和外观装饰的需要,对材料进行表面处理,赋予其表面以某种特殊功能和外观,就可以大大地扩展材料和制品的用途,延长其使用寿命,并可使某些原来难以实现的生产过程成为可能。因此,表面工程技术的发展在经济上和技术上是有重要意义的。

表面工程在技术上有两个明显的特点:其一是不需整体改变材质而获得原基材不具备的某些特殊表面性能;其二是表面材料与基材配合的灵活性大、选择范围广,可以在金属或非金属的基材表面制备出具有各种性能的金属、合金、化合物、陶瓷、有机和无机材料、特殊组织结构等多种单一或复合材料的表面层,以满足不同使用条件的要求。

表面工程技术现在已超出了材料和制品最终处理的范畴,发展成为新技术工艺的一部分而赋予产品某种性能。例如,用电镀的方法制造高延性铁箔,CVD技术用于制备耐熔材料的粉末和晶须,金刚石热沉应用于多芯片技术(MCMS, Multi Chip Modules)把许多超大规模集成电路芯片以三维方式紧密排列成超小型超高性能器件等;在集成电路和半导体器件的生产中,离子注入已成为基本工艺之一,在浅结、掺杂、微细加工等方面是关键性的技术;在激光全息图像生产中,用化学镀或真空蒸镀银镍等使光刻胶板金属化,然后通过电铸法制取金属模板;至于一般印制电路板的生产,早就把电镀和金属化工艺与刻蚀结合而成为其基本工艺。近年,还有用热喷镀的方法产生超导涂层(日本)。这些例子都说明,表面技术已成为现代高科技产品制造中的新工艺方法,有时,这种工艺方法甚至是难以替代的。

日新月异的现代工业与科学技术,不断对材料表面性能提出新的要求,同时又为表面技术的发展提供了科技前提和条件。当前表面工程技术的进一步发展,主要有以下几个方面。

(1) 新型表面工程技术的开发

离子和电子技术的发展,为表面处理和改性开辟了新的途径。由此而开发的新型表面工程技术有离子化学热处理、等离子喷涂、离子镀、阴极溅射、离子注入和电子束表面改性等。离子技术在表面工程中较早的应用是离子化学热处理(离子氮化、离子渗碳和碳氮共渗等),而等离子喷涂则以其对基体适应性广和使用方便而发展迅速,20世纪90年代以来国外已有相当规模的工业化生产。离子镀和离子溅射是气相沉积技术的主要发展方向。离子注入在功能性方面应用较多,而作为结构材料表面处理的应用受到生产率低的限制,但近年报道的等离子源离子注入可使生产率大大提高,并可对形状复杂工件实现均匀注入,将为其工业化展现出前景。

表面工程新技术的另一发展点是激光技术。激光作为新的能源,具有能量集中、加热冷却迅速、材料变形小、环境污染少和容易控制等优点,因而在材料表面工程中的应用日益受到重视。目前,激光相变硬化已有实用化的工业应用,激光熔凝和激光表面合金化方兴未艾。另一方面,将激光技术引入气相沉积等其他表面涂覆过程而开发的激光蒸镀、激光电镀和化学镀、激光喷涂、LCVD(激光化学气相沉积)等新方法也相继出现。

复合表面技术是表面工程新技术开发的另一趋向,它主要是针对单一表面技术的局限而把两种或多种技术组合起来进行复合处理以进一步获得更高更完善的表面性能。

(2) 传统表面技术的新发展

传统的表面处理过程中引入高新技术,是传统表面技术发展的重要方向。例如,早期的电镀引入脉冲或超声技术,使镀层的质量有很大改善,并且使有些用普通电镀方法难以进行的过程得以实现;近年的发展则以复合镀技术和电刷镀最为迅速。化学和电化学转换处理的新发展趋势是常温化和无公害化。

(3) 功能性表面处理及其元器件一体化技术的发展

功能性表面处理往往是在元器件上实现和应用的,其功能主要反映在元器件的特性上,因此,与元器件一体化技术发展就成为功能性表面技术的重要特点。通过表面技术制备或改进功能材料和元器件已有很多例子,如用化学转换、电镀或化学镀、气相沉积等方法制取太阳能选择吸收膜、光致变色材料、电致发光器件、半导体材料、波导管、磁记录介质、电磁屏蔽材料、温度传感器、压力传感器等等。由于功能材料和元器件在现代工业和科学技术上的重要作用,与元器件一体化的表面技术将有非常广阔的发展前景。

(4) 表面工程中的环境问题

表面工程的实施过程和应用都贯穿着环境问题。首先,在传统的表面处理技术中,常常牵涉到含有污染物的溶液和污染型产物,例如电镀废液、酸雾等。因此,防止和控制污染是表面工程技术发展中的一个突出问题。近年来开发无污染或少污染工艺、三废的无害化和资源化处理一直是表面处理工艺和设备研究改进的重要领域。另一方面,一些新的无公害工艺技术,又显现出逐步取代传统的污染严重的工艺之势;最明显的是以 PVD 技术中的离子镀和磁控溅射为代表的“干法镀”对传统的“湿法镀”技术的挑战和有力竞争,激光表面相变硬化与传统的表面淬火也有类似情况。

表面工程并非单纯地对环境产生污染,而且又对保护和优化环境方面有很重要的作用。很多经适当表面处理的材料具有净化水质和大气、吸臭除垢、抗菌消毒等功能,通过表面技术制取的生物医学材料,如人造骨骼、磁疗涂层等,以及表面技术在优化环境中的应用都日益广泛,并有良好的发展前景。

§ 2 表面工程学科体系

作为工程性的应用学科,完整意义上的表面工程学体系应该包括基础理论、应用技术、检测控制和技术设计等主要部分。

表面工程学的基础理论主要是:表面物理学和表面化学、表面失效分析、摩擦与磨损、腐蚀与防护、疲劳、表面结合与复合理论等。这些内容中有些原来就有比较成熟理论,而有些则是正在开辟的新领域。

表面工程学的应用技术有两大领域:①表面强化技术;②表面加工技术。表面强化技术在方法上可以分为表面改性、表面涂敷和复合表面技术等三个方面,而在强化方式上则有热处理强化、冶金强化、薄膜强化、化学粘涂、喷丸强化等多种类型。这是表面工程的主要领域,也是表面工程的代表性技术(此处所谓“强化”是指广义的强化,即不仅仅是表面力学性能的提高,而且包括各种性能的提高和改善)。表面强化的常用技术是:电镀和化学镀、复合镀、化学转换膜、着色、表面热处理和化学热处理、热浸镀、热喷涂、堆焊、塑料喷涂、表面化学粘涂、化学气相沉积、物理气相沉积、离子注入、激光表面处理及合金化、电子束表面处理、表面非晶化处理、冲击镀、机械镀、涂料涂装等。表面加工是对工件表面或强化表面进行加工,以保证部件的尺寸精度、清洁度、色泽等性能或进行尺寸修复。表面加工通常可分为表面预处理加工、表面层的机械加工和表面层的特种加工几类。

表面质量检测和控制包括形状与性能检测、工艺控制反馈和表面微观成分和结构分析等方面;既是评定和掌握表面性能的手段,又是研究表面的微观形态和结构、探讨表面工程理论和改善表面处理工艺技术和性能的重要依据。检测的主要内容有:表面几何特性、力学特性、

物理特性和化学特性的检测分析,以及各种现代表面分析技术(诸如 XRD、MS、TEM、SEM、EP-MA、AES、XPS、SIMA 等技术)。

表面工程的技术设计是针对被处理材料和工件的性能要求,用科学的方法预先确定所采用的处理技术、表面层成分、结构和预期性能,并确定有关的工艺参数和性能检测方法。当然,在一定情况下还需要进行表面处理设备和车间设计。进行表面工程设计时,首先要熟识各种表面技术的有关知识和数据,根据工件的技术要求进行失效分析,提出对表面层的性能要求,然后选用具体的处理技术、确定工艺参数和预计所能达到的表面层成分、组织结构和性能。

迄今为止,表面工程学仍然在继续发展,其中很多概念和领域尚待进一步明确。但是,无论如何,这一新兴学科确实已经形成并正在不断发展。徐滨士院士等曾根据国内外有关专著和实践,提出如下的表面工程学学科体系(见图 1)。

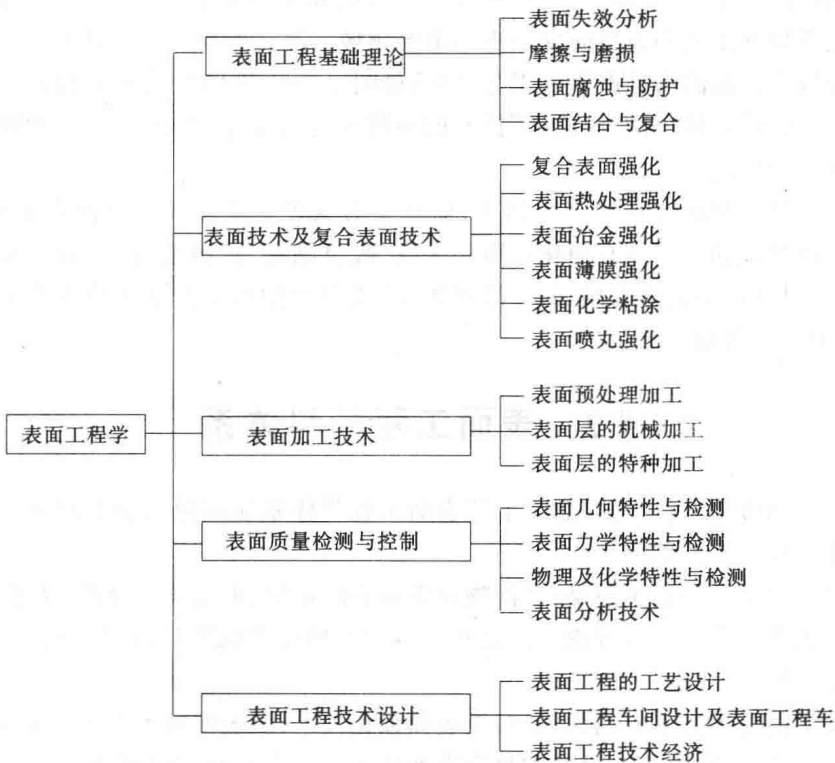


图 1 表面工程学学科体系

近年来,越来越多地把两种或多种表面技术组合起来进行处理,以发挥其最佳的协同作用,即复合表面技术,被称为第二代的表面技术。因此,表面工程的覆盖面很宽,从处理层深度来说,包括自 0.1 μ m 到几个 cm 的范围(图 2),按照表面层的特征和工艺过程的性质,可把它分成三大类:

1) 表面改性技术 依靠改变基材表面原有物质的形态、化学成分、组织结构而获得新性能的表面技术。又可分为两类:①物理表面改性:此类表面技术不涉及基材表面化学成分

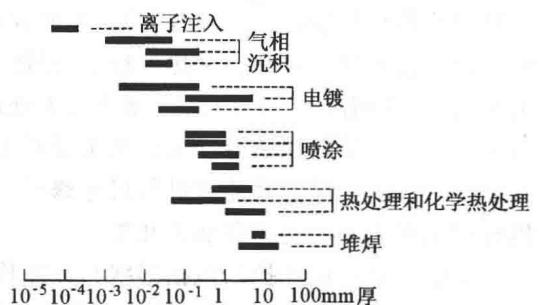


图 2 各种工艺所产生的处理层厚度

的改变,而只是依靠物理的或冶金的变化而提高表面性能。如喷丸强化、表面淬火、激光或电子束表面相变硬化、非晶化和熔凝等。②化学表面改性:此类表面技术主要是通过改变基材表面化学成分和组织结构而获得新的性能。如化学热处理、热浸镀金属、激光或电子束表面合金化、离子注入等。

2) 表面涂覆技术 依靠在基材表面加上新材料的表面层而获得新性能的表面技术。如电镀、化学镀、包镀、表面转化、堆焊、热喷涂、气相沉积(PVD、CVD)、激光或电子束表面涂覆、粉涂、涂装等。

3) 复合表面技术 用两种或多种表面技术组合对基材进行处理,以获得更优良的性能。如热喷涂—激光重熔、热喷涂—刷镀、化学热处理—电镀、表面强化—固体润滑层、多层膜技术复合、金属材料—非金属涂层等。

此外,在表面工程技术中还应包括表面分析测试技术,其主要内容是表面形貌、化学成分、组织结构的宏观和微观分析,以及表面硬度、粗糙度、耐磨性、耐蚀性、各种特殊性能的测量。所应用的方法主要是 TEM、SCM、XRD、AES、EP 等手段和各种专用性能测试设备。

§ 3 表面层的特性和分类

3.1 表面层的特性

处理后获得的表面层特性可分为两类:

1) 一般性能 一般的表面处理层均普遍要求的共有性能。按其优先考虑的程度来看,是涂覆层/基体结合力,厚度(层深),硬度,孔隙率,表面结构、组织和成分。

2) 特殊要求的性能 针对工件用途不同而要求的某些功能特性;这些特性并非一切表面层都需要具备,但对于特定的处理件来说是至关重要的。例如:防腐蚀性、抗磨性、力学性能、耐热性、电性能、电磁性能、光性能、密封性、表面加工性、装饰性等。

3.2 表面层的分类

表面层有很多种分类方法。

从获得表面特性的工艺原理上可分为三类:

1) 无化学成分变化的表面结构和物理的改性层 如喷丸强化、表面热处理、激光表面熔凝、表面非晶化等。

2) 化学成分和结构同时改变而获得特性的表面层 如化学热处理层、转化膜等。

3) 在表面沉积新材料而获得特性的表面覆层 如电镀层、化学镀层、热喷涂层、PVD、CVD 覆层等。

在实用上采用最普遍的是按表面功能特性和用途来进行分类,可分为:

1) 防护性表面层 以防腐和抗氧化为目的的表面层,是较早发展的表面技术;早期以防大气腐蚀(耐候性)为主,现在已发展到包括防止海洋环境、天然水、各种化学介质(酸、碱、盐)的腐蚀和热腐蚀(高温燃气腐蚀)等。制取防腐蚀表面层的方法也涉及很广,包括各种防腐性镀覆和表面合金化技术,而且,对防护性表面层往往同时还有较好的外观要求。根据材料及其使用环境不同,防护性表面层可以有金属表面层、陶瓷材料表面层和高分子材料表面层等几种;其中,金属表面层又可分为阳极性防护表面层和阴极性防护表面层两类,前者是依靠表面层本身较负的电位作为阳极而对被覆盖的基体材料提供机械性和电化性保护,后者则是较

高电位的表面层对电位较低的基体提供机械性的保护。

2) 抗磨性表面层 以提高耐磨性为目的的表面层是表面技术另一发展较早和应用最广的技术。早期的抗磨损表面层以提高硬度为主,现在则发展至包括抗粘着磨损、疲劳磨损、腐蚀磨损、冲蚀和汽蚀磨损等多种抗磨损特性,其措施也不仅是提高表面硬度,而且涉及材料的表面成分和组织、减摩和润滑特性等,在方法上也涉及很广。

3) 耐热和绝缘性表面层 耐热性表面层用于在较高温度下使用的部件(如燃气涡轮发动机转子叶片、轧辊等)的耐热保护,其主要作用是防止或减轻部件的高温氧化及降低或隔绝部件所承受的热负荷。绝缘性表面层则为工件提供电绝缘。

4) 防护—装饰性表面层 此类表面层不仅要求有良好的抗蚀能力,而且需要有精美和多样化的外观(包括色彩、花纹、光亮度等及其组合),以增强美感和耐用性,在电器、钟表、仪表、汽车外壳、各种室内外装饰品等生产中有很广泛的用途。

5) 功能性表面层 以在表面上获得某种特殊功能和特性为目的的表面技术,近年有很大发展。表面上的特殊性能往往与其物理—化学特性相联系。例如,太阳能集热板表面处理所获得的热吸收功能,其标志是高的光吸收率和低的辐射率;电触头表面镀覆层要求有良好的导电性、热稳定性和防氧化能力;电视摄像管上蒸镀的氧化物膜,必须兼有透明和导电性等等。还有一些通过镀覆形成的表面层以赋予工件的整体特性,例如,碳纤维经化学镀成为导电纤维;在电子仪器的外壳上镀金属以形成屏蔽层,可防外部电磁干扰等。

6) 修复性表面层 不少金属部件和制品的失效是由于表面的磨损超差,可以用镀覆适当厚度的表面层(如电镀、喷镀、熔覆、沉积等)和再精加工的方法将其修复。尤其是对一些精密贵重的部件,这种表面技术是有很大的经济效益的。对于非金属部件的修复性表面层亦已有开发,但实际应用尚少。

7) 工艺性表面层 经过表面处理而获得的表面层,作为生产工艺的一部分应用于工件中,这是近年新发展的表面工程应用领域。较早是印制电路生产中的孔金属化和在导电节点镀覆金属以改善可焊性。近来,还有在非晶态镀覆层上进行超精细加工(精度达 nm 数量级),都是工艺性表面层的应用。

实际上,各种表面层的特性和用途有时很难截然分开,常常是一种表面层同时具有多种功能。例如,很多表面层除具有本身特有的功能以外还常要求一定的防护性和外观,装饰性表面层也往往要求一定的耐蚀、耐磨或耐光性等等。

第一章 材料的表面与界面

表面工程作为改变材料表面的化学成分、组织结构和形态而获得所需要的表面性能的技术,必然牵涉到材料的表面与各种界面问题,因此,我们应对材料的表面与界面特征、作用,以及从表面开始或由表面状况导致的失效等问题有一定的认识。20世纪60年代以来,表面科学已迅速发展成为一门新兴的边缘学科,也是表面工程的理论基础。表面科学包括的内容很广,本章仅就与表面工程(特别是材料表面处理技术)有关的一些基本问题作简要的阐述。

§ 1 材料表面的基本特性

1.1 界面与表面

在物理学上,界面是不均匀体系中各均匀相之间的空间分界。实际上,相间的分界不是一个二维的几何面而是准三维的物理界面,这是因为相与相之间事实上不存在截然突变的分界,而是有一个极薄的过渡区。因此,界面可以视为广度无限、厚度极薄(一般约为几个原子厚)的准三维区域。在一定条件下,有时甚至可把这个界面区域作为一个界面相来处理。

表面是凝聚相与气相(包括真空)之间的分界面。显然,表面也是一种界面;但是,在习惯上人们通常把固相、液相与气相的界面称为表面,而把固/液、液/液和固/固间的过渡区称为界面。对于固态材料来说,表面是指材料与周围气体(或真空)之间的分界,而材料的内界面则是指固体内部各相之间或是同一相的晶粒之间的分界区域。

在表面工程中,接触到的有关表面的概念有如下几种:

1) 理想表面 设想在无限大的完整固体中插进一个平面而被分割成两块半无限固体,如果此分割面上的原子排列和电子密度都和分割前一样,则称为理想解离表面。这是一种理想状态的表面,在它形成的前后,除了确定的一套边界条件外,系统不发生任何变化。显然,这种理想表面实际上是不存在的,因为表面原子在与内部原子不同的环境中不可能不发生原子排列和电子密度的变化。

2) 清洁表面 指未受环境气氛污染的实际表面。一般固体材料表面会受油脂、灰尘等污染物的机械附着、吸附或与空气中的氧作用而生成氧化膜。如果采取措施把这些附着物和氧化膜除去,并保持在一定程度的真空中,使其吸附物的表面浓度不高于单分子覆盖层的百分之几,这样的表面就可以称为清洁表面。因为清洁表面是一种实际表面,故其表面区域可以发生弛豫、重构、台阶化、偏析、吸附等成分变化和结构变化。

3) 吸附表面 有外来原子在其上形成吸附层的表面,称为吸附表面。吸附可以是物理吸附(由范德瓦尔斯键引起,吸附热低、无活化能、无选择性)或是化学吸附(由表面化学键所引起,吸附热高、有活化能、有选择性)。吸附原子(分子)可以形成无序或有序结构的覆盖层。

1.2 表面能和表面张力

表面张力和表面能是多相体系的重要热力学性质。表面张力是物质表面层粒子间存在的

一种平行于表面的力。这种力的出现是由于在多相体系中凝聚相表面层分子与相内分子的受力情况不同:本体相内的分子处于平衡力场中,即任一分子与周围分子的总体相互作用力是平衡的;但表面层的分子却处于不平衡力场中,它与周围分子的相互作用力并不平衡,而是受到一个指向本体相的压力,导致表面紧缩,即有维持最小表面积的趋势。如果要把相内一个分子移至表面,就须反抗其内压而做功。表面张力的单位是 N/m 。

表面自由能(简称表面能)是产生单位新表面积时体系自由能的增加,或换言之,物质在本体相内的粒子移位至表面层而形成单位新表面积所需消耗的可逆功。表面能的单位是 J/m^2 。

液体和固体都有表面张力和表面能,但是它们的数值意义有所不同。因为液体分子具有易移动性,当其新的表面积形成时其分子从本体相内迁移到表面而分子间距离并无明显改变,故表面张力和表面自由能在数值上是相等的。但是,对于固体(特别是晶体)来说,其原子(分子)有其平衡位置,可移动性小;要使新表面上的原子停留在原来的平衡位置上,需施加外力。这种施加的外力在单位长度上的总和称为表面应力(τ)。对于各向异性的固体,两个方向上的应力分别以 τ_1 和 τ_2 表示,它们不一定相等。Shuttleworth 提出表面应力与表面自由能的关系是:假设在各向异性固体 A 的两个方向上的面积增量分别为 dA_1 和 dA_2 (图 1-1),则它们各自的总表面自由能增量是抵抗其表面应力的可逆功:

$$d(A_1 G^{\text{us}}) = \tau_1 dA_1 \quad (1-1)$$

$$d(A_2 G^{\text{us}}) = \tau_2 dA_2 \quad (1-2)$$

$$\therefore \tau_1 = G^{\text{us}} + A_1(dG^{\text{us}}/dA_1) \quad (1-3)$$

$$\tau_2 = G^{\text{us}} + A_2(dG^{\text{us}}/dA_2) \quad (1-4)$$

以上式(1-3)和式(1-4)中等式右端第一项 G^{us} 表示单位面积表面自由能,第二项表示当面积改变时表面层原子离开“平衡”态位置所引起的 G^{us} 变化。对于各向同性的固体,其 $\tau_1 = \tau_2$,即可简化为一个单独的式子:

$$\tau = G^{\text{us}} + A(dG^{\text{us}}/dA) \quad (1-5)$$

对于液体来说, $(dG^{\text{us}}/dA_2) = 0$,故表面张力和表面自由能在数值上是相等的: $\tau = G^{\text{us}} = \gamma$ 。一般固体由于其分子(原子)排列的有序性,通常 $(dG^{\text{us}}/dA_2) \neq 0$,所以表面张力不一定与其表面自由能相等,而且它的这些表面性质还受固体表面的加工过程(切削、磨光、腐蚀等)的影响。如果某些固体发生面积变化时,始终保持着表面的平衡态构型,也可以与液体的情况视同,即 $\tau = G^{\text{us}} = \gamma$ 。

可见,表面张力和表面能在数值上是否相等与物理状态有关,它们在微观上都是由于表面与内部粒子所处的力场差别而引起的。二者在量纲上的等效性是: $\text{N/m} = \text{N} \cdot \text{m}/\text{m}^2 = \text{J}/\text{m}^2$ 。

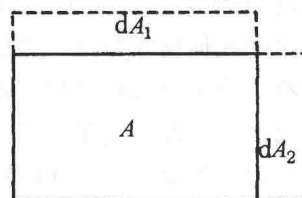


图 1-1 面积增量示意图

§ 2 表面原子结构

2.1 表面原子的静态结构

我们把固体晶体表面理解为块状晶体的三维周期结构与气相(或真空)之间的过渡区,那么,一个晶体表面应该包括全部不具有三维周期性的原子层。此表面层的厚度依材料的种类而不同,一般金属是 1~3 个原子层,半导体是 4~6 个原子层,绝缘体就更厚些。

在金属的表面,由于三维周期性已经丧失,所以在块状固体的能隙之内可以有薛定谔方程