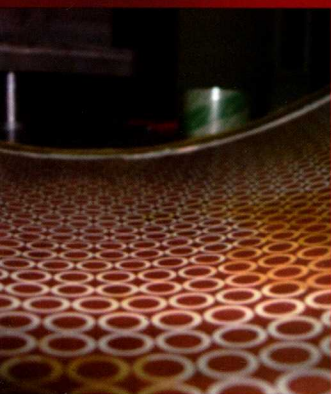


普通高等教育“十三五”规划教材

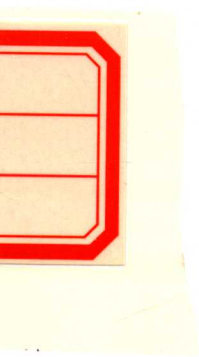


# Surface Engineering

## 表面工程学

第②版

曾晓雁 吴懿平 ◎ 主编



机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS

普通高等教育“十三五”规划教材

# 表面工程学

第2版

|    |     |     |     |     |
|----|-----|-----|-----|-----|
| 主编 | 曾晓雁 | 吴懿平 |     |     |
| 参编 | 王邓志 | 王菊荣 | 龙江游 | 李家柱 |
|    | 李新立 | 宋武林 | 林安  | 邹世坤 |
|    | 钟敏霖 | 段军  | 陶锡麒 | 程旭东 |
|    | 熊刚  | 潘牧  | 霍冬枝 |     |



机械工业出版社

本书是普通高等教育材料成形及控制工程专业改革教材之一。书中介绍了表面热处理、表面形变强化、电镀与化学镀、热扩渗、热喷涂与喷焊、涂装技术、转化膜与着色技术、气相沉积、表面微纳制造技术、高能束技术以及其他表面工程技术。本书兼顾基础知识与学科前沿,在有限的篇幅内对“表面工程学”的内涵进行了拓宽,更加丰富、全面地反映出表面工程技术的特点,涉及了材料学、材料加工工程、物理、化学、冶金、机械、电子与生物等学科领域,题材广泛,内容丰富。

本书可作为高等院校材料学、材料加工工程、材料物理、材料化学等专业的本科生、研究生教材,也可供相关专业的师生和有关工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

表面工程学/曾晓雁,吴懿平主编.—2版.—北京:机械工业出版社,2016.12

普通高等教育“十三五”规划教材

ISBN 978-7-111-55790-6

I. ①表… II. ①曾… ②吴… III. ①金属表面保护-高等学校-教材  
IV. ①TG17

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第313760号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:丁昕祯 责任编辑:丁昕祯 责任校对:肖琳

封面设计:张静 责任印制:李昂

三河市宏达印刷有限公司印刷

2017年4月第2版第1次印刷

184mm×260mm·22.75印张·555千字

标准书号:ISBN 978-7-111-55790-6

定价:49.80元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

服务咨询热线:010-88379833

读者购书热线:010-88379649

封面防伪标均为盗版

网络服务

机工官网:www.cmpbook.com

机工官博:weibo.com/cmp1952

教育服务网:www.cmpedu.com

金书网:www.golden-book.com

# 序 言



我国社会主义现代化建设浪潮不断高涨，高等教育与教学改革不断深入发展，长江后浪推前浪。

培养基础宽、素质高、能力强、适应面广、具有创新能力的人才，教材建设是一大关键。新的专业目录颁布以来，经过摸索和探讨，对一些改革力度大的专业进行组建和教材建设，各高校的观点和看法逐渐趋于大同。在这个基础上，编写一套适合于普通高等教育“材料成形与控制工程”专业系列改革教材是适时的，也是非常必要的。

该系列教材与内容合理而先进，充分体现了专业重心下移，着重于专业的基础性、共性课程的设置。而反映铸、锻、焊、热处理专业方向性的课程，绝大部分作为选修课程设置。其主要特点，一是系列教材覆盖面宽，不仅覆盖了4个老专业近40门专业教材的内容，而且还延伸到材料热加工的 latest 技术及发展的前沿；二是内容精练，选材新颖，结构合理，12门教材平均每门不足30万字，仅为4个老专业教材篇幅的 $1/4 \sim 1/5$ ，且近一半的内容参考近10余年来的科研成果、国内外文献和国外原版教材；三是12门专业主干教材中，有4门是与计算机和信息技术相结合的教材，突出了计算机和信息技术的学习与应用。

我相信，通过这套专业系列教材的学习，可使材料成形与控制工程专业的学生较为充分地掌握系统的专业基础与共性知识，在先进的材料加工新技术和发展趋势方面较好地了解乃至有所掌握，在计算机应用和外语水平方面能形成优势，这有利于培养较高的综合素质和较强的创新能力。

当然，任何事情不能一蹴而就。这套专业系列教材也有待于在教学实践中不断修改与完善。好的开始等于成功的一半。我祝愿在编者与读者的共同努力下，这套教材有一个更为美好的明天，谨此为序。

中科院院士

2000年8月

# 第2版前言



光阴荏苒，岁月如梭。《表面工程学》出版一晃15年过去了。

在此期间，本书先后重印了14次，在教学与科研中发挥了一定的作用。然而，这十多年也是表面工程技术飞速发展的时期，许多表面工程技术通过升级换代，已经今非昔比。部分表面工程技术在许多领域甚至从原来的辅助作用变为决定性作用。特别令人欣慰的是，高等院校越来越重视表面工程技术的教学与科研，许多院校将其从原来的选修课升级为主干必修课程，因此对相关的教学内容要求越来越高。在这一形势下，应机械工业出版社的要求，对原来的《表面工程学》版本进行修改、补充、完善，添加新的表面工程技术及其应用，具有重要的意义和价值。

由于第1版至今历时较长，原来编者队伍中，少数专家已经退休或者工作岗位发生了变化。因此，我们在第2版中对作者队伍进行了少量的调整，新邀请了几位表面工程技术相关领域的知名专家对原有版本进行修订，以确保对新的表面工程技术及其发展有比较准确的描述。另一方面，由于表面工程技术领域涉及面较宽，各种技术本身的发展也是不均衡的。一些技术发展相对较慢，另外一些技术发展的活跃程度（例如激光表面工程技术）则远远高于其他一些技术，因此相应的修改幅度也就更大一些。本书修订时，特别新增了近十多年来发展迅速的表面工程新技术，如激光冲击强化技术、纳米压印技术、微弧氧化技术等，对一些表面工程技术内容进行了增补。还增加了一些从表面工程领域发展起来的新技术，如激光3D打印金属零部件技术等。由于原来的第十二章增补的内容较多，为了维持各章的平衡，将其分为第十二、第十三章共两章撰写。

本次修订工作分工如下：第一章至第四章、第十三、十四章主要由华中科技大学武汉光电国家实验室曾晓雁教授修订，其中第四章的激光冲击强化技术部分由中航工业集团625所的邹世坤研究员新增，第十三章第四节由清华大学材料学院钟敏霖教授、龙江游博士新增。第五章由原武汉材料保护研究所陶锡麒研究员修订。第六章由武汉理工大学程旭东教授修订。第七章由武汉大学林安教授修订。第八章由武汉材料保护研究所李新立研究员、霍冬枝高级工程师修订，其中微弧氧化一节由曾晓雁教授补充。第九章由北京电镀协会总工程师李家柱教授级高级工程师修订。第十章由华中科技大学吴懿平教授修订。第十一章由曾晓雁和华中科技大学王邓志副教授共同修订。第十二章由曾晓雁教授和华中科技大学段军教授共同修订。全书由曾晓雁教授统稿。

由于时间仓促，编者的知识水平与能力有限，书稿中存在一些问题在所难免，欢迎各位专家、师生提出宝贵意见。

编 者

于武汉 华中科技大学 校园

# 第1版前言



为了适应国家教育改革形势的发展,根据教育部最新颁布的新的专业目录,全国大部分工科院校已将原热加工专业的铸造、焊接、锻压、热处理四个专业合并为材料成形及控制工程专业。1998年12月,教育部热加工专业教学指导委员会在哈尔滨召开年会,探讨了专业改造和教材建设的问题。

推行专业改革,为社会培养综合素质高、知识结构全面的栋梁之材,在很大程度上取决于教材建设。教育部颁布新的专业目录已两年多,经过这一阶段的摸索和探讨,对材料成形及控制工程专业的改造和教材建设,各高校观点和方法逐渐趋于大同,在这个基础上,编写一套普通高等教育材料成形及控制工程专业系列教改教材是适时的。为此,机械工业出版社成立了以华中科技大学为牵头单位的系列教改教材编审委员会,共同组织编写材料成形及控制工程专业系列教材。

近二十年来,随着表面工程技术在各个工业领域得到越来越广泛的应用,人们对表面工程学的认识也在不断深化。特别是近几年来,高等院校各学科、专业向宽口径化方向调整以后,表面工程学的内涵显然不能再局限于“金属材料的表面工程”“陶瓷材料的表面工程”或者少数几种表面工程技术之上了,而必须更加丰富、全面地反映表面工程技术的特点。

华中科技大学自1995年起面向材料学专业及材料加工工程专业的本科生、研究生开设了“表面工程学”课程,受到了学生们的普遍欢迎。机械、动力、地质、化学、物理等专业的学生也常选修此课。

本书是在多年教学实践基础上,参考国内外有关书籍与文献编写而成的。参编的作者都是正在从事某一领域表面工程技术研究、熟悉本领域中学术发展最新动态的中青年学者。然而,表面工程技术题材太广泛,内容太丰富,每一种技术都可以写成厚厚的专著。因此,我们在编写时尽量注意兼顾基础知识与学科前沿,力争在有限的篇幅内使读者能够对各种表面工程技术有一个基本的了解。书后的参考文献也为读者进一步深入掌握有关技术提供了信息。

本书第一章至第四章、第十一章、第十三章由华中科技大学曾晓雁教授编写,第五章由机械科学研究院武汉材料保护研究所陶锡骥高工编写,第六章由武汉理工大学(原武汉大学)潘牧教授编写,第七章由机械科学研究院武汉材料保护研究所熊刚研究员编写,第八章由武汉材料保护研究所王菊荣高工编写,第九章由武汉材料保护研究所李新立研究员编写,第十章和第十二章由华中科技大学的吴懿平教授编写。华中科技大学的宋武林教授参加了本书第二章、第十章、第十一章部分内容的前期编写工作。全书由曾晓雁、吴懿平进行统稿,由武汉大学张黔教授主审。

本书可作为高等院校材料学、材料加工工程、材料物理、材料化学等专业本科生、研究生的“表面工程学”课程的教材,也可供相关专业的师生和有关工程技术人员参考。

鉴于作者水平所限,书中难免有不当之处,敬请读者批评指正。

# 目 录



|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 序言                    |     |
| 第2版前言                 |     |
| 第1版前言                 |     |
| 第一章 绪论                | 1   |
| 第一节 表面工程学的定义和内涵       | 1   |
| 第二节 表面工程技术的特点与意义      | 2   |
| 第三节 表面工程技术的分类         | 3   |
| 参考文献                  | 3   |
| 第二章 表面工程技术的物理、化学基础    | 5   |
| 第一节 固体的表面与界面          | 5   |
| 第二节 材料磨损原理及其耐磨性       | 15  |
| 第三节 金属腐蚀原理与防护技术       | 25  |
| 参考文献                  | 34  |
| 第三章 表面工程技术的预处理工艺与作业环境 | 35  |
| 第一节 表面预处理工艺           | 35  |
| 第二节 表面工程技术的作业环境       | 41  |
| 参考文献                  | 42  |
| 第四章 表面淬火和表面形变强化技术     | 43  |
| 第一节 表面淬火技术的原理与特点      | 43  |
| 第二节 感应淬火技术            | 45  |
| 第三节 火焰淬火技术            | 48  |
| 第四节 激光淬火与电子束淬火技术      | 49  |
| 第五节 电阻加热淬火技术          | 53  |
| 第六节 几种典型表面淬火工艺的特点比较   | 53  |
| 第七节 表面形变强化技术          | 54  |
| 参考文献                  | 59  |
| 第五章 热扩渗               | 60  |
| 第一节 热扩渗技术的基本原理        | 60  |
| 第二节 热扩渗工艺的分类          | 62  |
| 第三节 气体热扩渗工艺           | 64  |
| 第四节 液体热扩渗             | 70  |
| 第五节 固体热扩渗             | 79  |
| 第六节 等离子体热扩渗           | 81  |
| 参考文献                  | 86  |
| 第六章 热喷涂、喷焊与堆焊技术       | 87  |
| 第一节 热喷涂技术             | 87  |
| 第二节 热喷焊工艺与特点          | 108 |
| 第三节 堆焊工艺及特点           | 112 |
| 参考文献                  | 116 |
| 第七章 电镀和化学镀            | 117 |
| 第一节 电镀的基本原理与工艺        | 118 |
| 第二节 常用单金属电镀           | 125 |
| 第三节 合金电镀              | 130 |
| 第四节 化学镀               | 133 |
| 第五节 复合镀技术             | 138 |
| 第六节 非金属电镀             | 140 |
| 第七节 电铸成形技术            | 141 |
| 第八节 电镀层的质量评价          | 144 |
| 第九节 电镀的发展趋势           | 145 |
| 第十节 电镀工程上的废水处理新技术     | 149 |
| 参考文献                  | 149 |
| 第八章 转化膜与着色技术          | 151 |
| 第一节 转化膜的基本特性及用途       | 151 |
| 第二节 磷化                | 152 |
| 第三节 铬酸盐钝化膜            | 155 |
| 第四节 化学氧化              | 158 |
| 第五节 草酸盐钝化             | 159 |
| 第六节 电化学氧化             | 159 |
| 第七节 微弧氧化工艺            | 165 |
| 第八节 着色技术              | 167 |
| 第九节 转化膜与着色技术的发展趋势     | 172 |
| 参考文献                  | 175 |
| 第九章 涂装技术              | 177 |
| 第一节 涂料的基本组成及其作用       | 178 |
| 第二节 涂料成膜机理            | 182 |
| 第三节 涂装材料              | 183 |
| 第四节 涂装工艺与装备           | 194 |
| 第五节 几种典型产品涂装          | 201 |
| 第六节 涂膜质量评价            | 204 |
| 第七节 涂装技术的发展趋势         | 205 |
| 参考文献                  | 206 |

|                               |     |                                |     |
|-------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| 第十章 气相沉积技术 .....              | 207 | 技术 .....                       | 289 |
| 第一节 物理气相沉积技术的原理与特点 .....      | 207 | 第四节 激光微纳制造技术 .....             | 297 |
| 第二节 化学气相沉积技术的原理与特点 .....      | 227 | 第五节 纳米压印技术 .....               | 317 |
| 第三节 分子束外延制膜方法 .....           | 234 | 第六节 微纳制造工艺技术总结 .....           | 318 |
| 参考文献 .....                    | 237 | 参考文献 .....                     | 319 |
| 第十一章 高能束表面工程技术 .....          | 238 | 第十三章 表面微纳制造技术的典型应用案例 .....     | 321 |
| 第一节 常用工业激光器、激光表面工程技术与装备 ..... | 238 | 第一节 集成电路芯片制造 .....             | 321 |
| 第二节 激光熔覆与合金化技术 .....          | 249 | 第二节 微机电系统和纳机电系统 .....          | 323 |
| 第三节 激光微纳制造技术 .....            | 260 | 第三节 纳米技术 .....                 | 327 |
| 第四节 离子束表面改性技术 .....           | 266 | 第四节 生物芯片技术 .....               | 329 |
| 第五节 电子束表面改性技术的特点及应用 .....     | 277 | 第五节 激光制备微结构阵列改变材料表面超疏水性能 ..... | 331 |
| 参考文献 .....                    | 278 | 第六节 激光清洗技术 .....               | 335 |
| 第十二章 表面微纳制造技术 .....           | 280 | 参考文献 .....                     | 337 |
| 第一节 常用微纳制造技术——光刻工艺 .....      | 281 | 第十四章 其他表面工程技术 .....            | 338 |
| 第二节 电子束微纳制造工艺 .....           | 288 | 第一节 溶胶-凝胶工艺 .....              | 338 |
| 第三节 离子束和等离子体微纳制造              |     | 第二节 搪瓷涂覆技术 .....               | 342 |
|                               |     | 第三节 粘涂技术 .....                 | 348 |
|                               |     | 参考文献 .....                     | 353 |

# 第一章

## 绪 论



### 第一节 表面工程学的定义和内涵

表面工程学是材料科学与工程中发展最为迅速的学科之一，在机械制造、冶金、电子、汽车与船舶制造、能源与动力、航空航天等工业领域中起着举足轻重的作用，因此越来越受到广大工程技术人员的重视。

现有的表面工程技术种类繁多，曾分属于不同的学科。如化学热处理、表面淬火技术曾属于金属材料学，电镀与电刷镀、涂装技术属应用化学或化工工程，而真空镀膜、离子镀等常归类于物理电子学等。由于发展过程不同，人们习惯于将表面工程技术的内涵限定于与结构材料的耐磨、耐腐蚀、抗氧化等相关的内容，而忽略了其在许多重要领域如微电子、光学领域中的广泛应用。

根据表面工程学学科特点及发展规律，以往的定义偏狭窄，没有全面反映该学科的基本特点。我们认为，表面工程技术应该是指为满足特定的工程需求，使材料或零部件表面具有特殊的成分、结构和性能（或功能）的化学、物理方法与工艺。按此定义，表面工程技术的内涵应该包括如下几个方面：

- 1) 表面改性技术。即能够提高零部件（或器件）表面的耐磨性、耐蚀性、抗高温氧化性能，或装饰零部件（或器件）表面，或者使材料表面具有各种特殊功能（如电性能、磁性能和光电性能等）的有关工程技术。
- 2) 表面加工技术。即能够在材料表面加工或制作各种功能结构元器件的有关技术，如能够在单晶硅表面制作大规模集成电路的光刻技术、离子刻蚀技术等。
- 3) 表面合成材料技术。即借助各种手段在材料表面合成新材料的技术，如纳米粒子制备过程中的表面工程技术、离子注入制备或合成新材料等。
- 4) 表面加工三维合成技术。即将二维表面加工累积成准三维零件的增材制造技术等。
- 5) 上述几个要点的组合或综合。

显然，根据上述定义，表面工程技术的实施对象由单纯表面改性（surface modification）扩展到表面加工和合成新材料，由以往单纯的“结构材料”扩展到“功能材料”，涵盖材料

学、材料加工工程、物理、化学、冶金、机械、电子与生物领域的有关技术与科学,交叉学科的特征名副其实。自2000年以来,表面工程技术的发展历程表明,上述内涵的定义得到了国内外同行的高度认可。

表面工程技术所涉及的基材包括几乎所有的工程材料,如金属、陶瓷、半导体材料、高分子材料、混凝土、木材和各类复合材料等,所涉及的工艺方法数以百计,各具特点。同样的工艺应用于不同的材料,或相同的材料采用不同的工艺,所得效果可能会相去甚远。有时,错误地选择了工艺或材料,不仅达不到预期的目的和效果,甚至可能破坏零件的表面,使产品报废。

《表面工程学》是系统介绍表面工程技术原理与特点、应用现状与发展趋势的一本综合性书籍。阅读本书后,读者可以初步掌握各种表面工程技术的基本特点,能够根据工程需要,快速、有效、经济地选择相应的表面工程技术或几种技术的组合,选择所用材料和制定最佳工艺来解决工程问题,并具有研究与开发表面工程新技术的能力。

## 第二节 表面工程技术的特点与意义

概括起来,表面工程技术的特点与意义体现在如下几个方面:

1) 它主要作用在基材表面,对远离表面的基材内部组织与性能影响不大。因此,可以制备表面性能与基材性能相差很大的复合材料。这对于一些要求综合力学性能良好的零部件(如要求表面耐磨性好、心部韧性好)来说十分重要,有时甚至是制造这类零部件的唯一工艺手段。

2) 采用表面涂(镀)、表面合金化技术取代整体合金化,使普通、廉价的材料表面具有特殊的性能,不仅可以节约大量贵重金属,而且可以大幅度提高零部件的耐磨性和耐蚀性,提高劳动生产率,降低生产成本。因此,表面工程技术被广泛应用于提高材料的耐磨、耐蚀、耐高温氧化性能,零部件的表面装饰以及各类零件的修复与再制造等方面。据统计,全世界各发达国家仅仅因磨损、腐蚀而造成的经济损失就占各国国民生产总值的3%~5%,我国的表面工程技术的运用水平与世界先进水平尚有一定差距,因磨损、腐蚀而造成的经济损失所占比重更大。采用表面工程技术,即使只使上述损失降低1%,经济效益也是相当可观的。

3) 表面工程技术可以兼有装饰和防护功能,创造了一个五彩缤纷的世界,推动了产品的更新换代。采用表面工程技术还可以在大气与水质净化、抗菌灭菌和疾病治疗等方面发挥重要作用。

4) 以化学气相沉积、物理气相沉积、掩模、光刻技术为代表的表面薄膜沉积技术和表面微细加工技术是制作大规模集成电路、光导纤维和集成光路、太阳能薄膜电池等元器件的基础技术。没有它们,就不可能有今天的微电子工业和光纤通信的辉煌,当然也就没有今天的信息社会。

5) 计算机技术与材料科学、精密机械和数控技术相结合,使二维的表面处理技术发展成为三维零件制造技术,创造了全新的制造方法——增材制造法。不仅大幅度降低了零部件的制造成本,使设计与生产速度也成倍提高,但本书主要介绍基于表面工程的三维结构制造技术。

6) 表面工程技术已成为制备新材料的重要方法。如可以在材料表面制备整体合金化难以做到的特殊性能合金等。

正是由于表面工程技术的上述特点,使其在科学技术的发展中占有举足轻重的作用。20世纪80年代后期,美国商业部就將表面工程技术列入影响21世纪人类生活的七大关键技术之一,与计算机科学、生命科学、新能源技术、新材料技术、信息技术和先进制造技术并列。我国也非常重视表面工程技术的发展、创新与应用。自20世纪80年代至今,表面工程技术高速发展,特别是在微电子、太阳能、重型机械、汽车与船舶制造、航空航天等领域得到广泛应用。我国科技人员在表面工程技术的研究与开发方面已拥有相当强的实力,一些相关的产业如雨后春笋,蓬勃发展,在国民经济建设中发挥着重要的作用。

### 第三节 表面工程技术的分类

如前所述,按照表面工程技术的特点,可以将其分为表面改性、表面加工、表面加工三维成型、表面合成新材料等几大类。下面简要介绍表面改性技术。

表面改性技术主要指赋予材料(或零部件、元器件)表面以特定的物理、化学性能的表面工程技术。材料的表面性能包括高强度、高硬度、耐蚀性、导电性、磁性能、光敏、压敏、气敏特性等。按照工艺特点的不同,表面改性技术又可分为表面组织转化技术、表面涂层、镀层及堆焊技术(以下简称表面涂镀技术)和表面合金化(包括掺杂)技术等三大类。

(1) 表面组织转化技术 它不改变材料的表面成分,只是通过改变表面组织结构特征或应力状况来改变材料性能,如激光表面淬火和退火技术,感应加热淬火技术和喷丸、滚压等表面加工硬化技术等。

(2) 表面涂镀技术 它主要利用外加涂层或镀层使基材表面性能优化,基材不参与或者很少参与涂层的反应,对涂层的成分贡献很小。典型的表面涂镀技术包括:气相沉积技术(如物理气相沉积和化学气相沉积等)、化学溶液沉积法(如电镀、化学镀、电刷镀)、化学转化膜技术(如磷化、阳极氧化、金属表面彩色化技术、溶胶-凝胶法等)、各种现代涂装技术、热喷涂和喷焊技术、堆焊技术等。由于表面涂镀技术可以根据零部件或元器件的用途方便地选择或设计表面材料成分,控制表面性能,因此应用很广。

(3) 表面合金化和掺杂技术 它主要是利用外来材料与基材相混合,形成成分既不同于基材也不同于添加材料的表面合金化层,如热扩渗技术、离子注入技术、激光表面合金化技术等。当添加的元素含量很微量时,常称之为掺杂。如在微电子技术器件单晶硅片中热扩渗硼、磷,可以大幅度地改变基材的导电性并形成晶体二极管、三极管等。

### 参 考 文 献

- [1] 赵文珍. 材料表面工程导论 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 1998.
- [2] 钱苗根, 姚寿山, 张少宗. 现代表面技术 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 1999.
- [3] 刘家浚. 材料磨损原理及其耐磨性 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [4] 李国英. 表面工程手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1998.
- [5] 许强龄, 吴以南. 现代表面处理新技术 [M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1994.

- [6] 陈学定, 韩文政. 表面涂层技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1994.
- [7] T. S. Sudarshan. 表面改性技术 [M]. 范玉殿译. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [8] 李乃平. 微电子器件工艺 [M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1995.
- [9] 黄树槐, 张祥林, 等. 快速原型制造技术的进展 [J]. 中国机械工程, 8 (1997).
- [10] 张通和, 吴瑜光. 离子束材料改性科学与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [11] 姜银方, 王宏宇. 现代表面工程技术 [M]. 2版. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [12] 徐滨士, 朱绍华, 等. 表面工程的理论与技术 [M]. 2版. 北京: 国防工业出版社, 2010.
- [13] 刘勇, 田保红, 刘素芹. 先进材料表面处理和测试技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.

## 第二章

# 表面工程技术的物理、化学基础



表面工程技术是赋予材料或零部件表面以特殊的成分、结构和性能（或功能）的化学、物理方法与工艺，它的实施对象是固体材料的表面。因此，掌握固体材料表面与界面的基础知识是正确选择与运用表面工程技术的基础。而成功运用表面工程技术的另外两个要素就是：①掌握各种表面工程技术的特点，这将在本书的后续章节中介绍；②了解与掌握影响材料表面性能的主要因素。其中，材料的耐磨性和耐蚀性属于系统性质，影响因素众多，本章将重点进行介绍。而材料的电、磁、光学特性等，一般属于材料的本征性能，在以前的课程中或者其他参考书中已有过大量介绍，因此只在以后的章节中附带简要介绍。熟悉本章内容的读者可以跳过本章，而直接阅读其他章节。

### 第一节 固体的表面与界面

工程材料中，大部分材料属于晶体，如金属、陶瓷和许多高分子材料。一般将固相和气相之间的分界面称为表面，把固相之间的分界面称为界面。不同凝聚相之间的分界面称为相界面，同一相中晶粒之间的分界面称为晶界。晶粒尺寸小到微米级以下的晶粒，称为微晶；当晶粒尺寸小到 1nm 数量级时，则晶体结构的远程有序消失，物质呈非晶态。

#### 一、典型固体表面

##### 1. 理想表面

理想表面是理论探讨的基础，它可以想象为无限晶体中插进一个平面，将其分成两部分后所形成的表面，并认为半无限晶体中的原子位置和电子密度都和原来的无限晶体一样。显然，自然界中很难获得这种理想表面。

由于在垂直于表面的方向上，晶内原子排列呈周期性的变化，而表面原子的近邻原子数减少，使其拥有的能量大于晶体内部原子的能量，超出的能量正比于减少的键数，该部分能量即为材料的表面能。表面能的存在使得材料表面易于吸附其他物质。

##### 2. 洁净表面与清洁表面

尽管材料表层原子结构的周期性不同于体内，但如果其化学成分仍与体内相同，这种表

面就称为洁净表面,它是相对于理想表面和受环境气氛污染的实际表面而言的。洁净表面允许有吸附物,但其覆盖的几率应该非常低。显然,洁净表面只有用特殊的方法才能得到,如高温热处理、离子轰击加热退火、真空沉积、场致蒸发等。在高洁净度的表面上,可以发生多种与体内不同的结构和成分变化,如弛豫、重构、台阶化、偏析和吸附。弛豫指表面附近的点阵常数在垂直方向上较晶体内部发生明显的变化;重构则是指表面原子在水平方向的周期性不同于体内的晶面;台阶化是指实际晶体的外表面由许多密排面的台阶构成;偏析则是指化学组分在表面区的变化。偏析和析出的区别在于前者结构不变,后者则伴有新相的形成。

与洁净表面相对应的概念是清洁表面。清洁表面一般指零件经过清洗(脱脂、浸蚀等)以后的表面。与洁净表面必须用特殊的方法才能得到不同,工业上,清洁表面易于实现,只要经过常规的清洗过程即可。洁净表面的“清洁程度”比清洁表面高。

洁净表面与清洁表面这一对概念很重要。在表面工程技术中获得各种涂层或镀膜之前,为了保证涂镀层与基体材料之间有良好的结合,常常需要采取各种预处理工艺获得清洁表面,微电子工业中的气相沉积技术和微细加工技术一般需要洁净表面甚至超洁净表面。

### 3. 机械加工过的表面

实际零件的加工表面不可能绝对平整光滑,而是由许多微观不规则的峰谷组成。评价实际加工零件表面的微观形貌,一般从垂直于表面的二维截面上测量、分析其轮廓变化。表面的不平整性包括波纹度和粗糙度两个概念,前者指在一段较长距离内出现一个峰和谷的周期,后者指在较短距离内(2~800 $\mu\text{m}$ )出现的凹凸不平(0.03~400 $\mu\text{m}$ )。此外,零件的加工表面还与基体内部在物理、力学性能方面有关。实践表明,材料表面的粗糙度与加工方法密切相关,尤其是最后一道加工工序起着决定性的作用。图2-1所示为不同加工方法的材料表面轮廓曲线。

材料表面粗糙度*i*的表示方法有很多。最常用的是采用轮廓的算术平均偏差*Ra*,其表达式为

$$Ra = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (2-1)$$

式中, $y_i$ 为波峰或者波谷的绝对值, $n$ 为测量的波峰或者波谷的个数。

描述材料表面粗糙度的另一个表达式为

$$i = \frac{A_i}{A_l} \quad (2-2)$$

式中, $A_i$ 为真实面积; $A_l$ 为 $A_i$ 的投影面积,亦即理想的几何学面积。显然,表面粗糙度*i*≥1。

材料的表面粗糙度是表面工程技术中最重要的概念之一。它与表面工程技术的特征及实施前的预备工艺紧密联系,并显著影响材料的摩擦磨损、腐蚀性能、表面磁性能和电性能等。例如,在气相沉积技术实施之前,要求加工材料表面有很小的粗糙度值,以提高膜的连续性和致密性;热喷涂工艺施工前则要求表面有一定的粗糙度,以提高涂层与基材的结合强度。

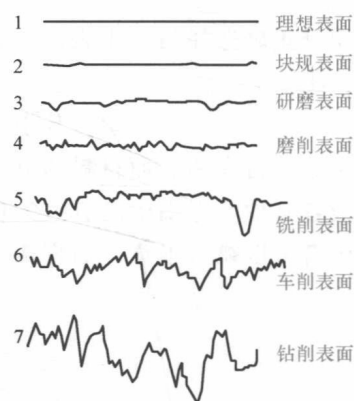


图2-1 不同加工方法形成的材料表面轮廓曲线

#### 4. 一般表面

由于表面原子的能量处于非平衡状态，一般会在固体表面吸附一层外来原子。对金属而言，除金以外，其他金属表面在常温常压下会被氧化。因此，一般的零件经过机械加工以后，表面上有各种氧化物覆盖。为此，大部分表面覆层技术在工艺实施之前，都要求对表面进行预处理，清除表面的氧化皮，以便提高覆层与基材的结合强度。这些预处理工艺往往是表面工程技术能否成功实施的关键，必须引起充分重视。

### 二、典型固体界面

材料科学所定义的界面通常指两个块体相之间的过渡区，其空间尺度决定于原子间力作用影响范围的大小，其状态决定于材料和环境条件特性。按照界面的形成过程与特点，最常见的界面类型为如下几种：

#### 1. 基于固相晶粒尺寸和微观结构差异形成的界面

当外力作用于金属表面时，在距离表面几微米范围内，其显微组织有较大的变化。图 2-2 所示为抛光金属的表面组织，在离表面约 5nm 的区域内，点阵发生强烈畸变，形成厚度约 1~100nm 的晶粒极微小的微晶层，又称为比尔比层（Billby 层），它具有粘性液体膜似的非晶态外观，不仅能将表面覆盖得很平滑，而且能流入裂缝或划痕等表面不规则处。在比尔比层的下面为塑性流变（简称塑变）层，塑变程度与深度有关。例如用 600 号 SiC 砂纸研磨黄铜时，其塑变层一般可达 1~10 $\mu$ m。单晶体的塑变层比多晶体的塑变层深，大致与材料的硬度成反比。钢的塑变层内珠光体中的碳化物破碎成微细粒状组织。此外，在机械加工中高应力、高温度的作用下还可能产生孪晶、诱导相变和再结晶等。

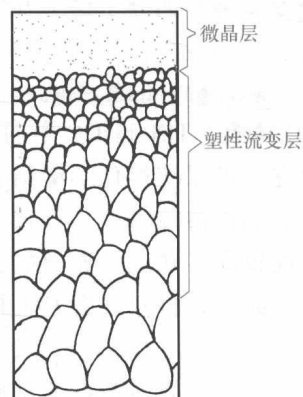


图 2-2 金属表层组织  
形貌示意图

#### 2. 基于固相组织或晶体结构差异形成的界面

这种界面的典型特征是两相之间的微观成分与组织存在很大的差异，但无宏观成分上的明显区别。例如，钢中的珠光体是由铁素体与渗碳体组成，两者的微观成分与性能存在明显差别。又如，钢表面淬火时，表层的显微组织以马氏体为主，而心部组织仍然保持着原来的退火或正火状态。在表层与心部之间存在一过渡区，它由部分马氏体和部分铁素体、珠光体混合而成。这种相界面虽然在微观尺度的晶体结构上有明显的突变，但从宏观来看，组织变化存在一个渐变区域。因此，材料在服役过程中不存在表面层剥落等情况。

#### 3. 基于固相宏观成分差异形成的界面

(1) 冶金结合界面 当覆层与基体材料之间的界面结合是通过处于熔融状态的覆层材料沿处于半熔化状态下的固体基材表面向外凝固结晶而形成时，覆层与基材的结合就称为“冶金结合”。冶金结合的实质是金属键结合，结合强度很高，可以承受较大的外力或载荷，不易在服役过程中剥落。能够获得这种冶金结合的表面工程技术包括激光熔覆技术、各种堆焊与喷焊技术等。

(2) 扩散结合界面 两个固相直接接触，通过抽真空、加热、加压、界面扩散和反应等途径所形成的结合界面即为扩散结合界面，其特点是覆层与基材之间的成分梯度变化，并

形成了原子级别的混合或合金化。可以获得扩散结合界面的表面工程技术主要为热扩渗工艺。离子注入工艺获得的界面可以看成扩散结合界面的一种特殊形式,有时也称为“类扩散”界面,因为它是靠高能量的粒子束强行进入基材内部,扩散结合界面的实质是金属键结合,结合强度很高,因此,可以看成一种冶金结合界面。

(3) 外延生长界面 当工艺条件合适时,在单晶衬底表面沿原来的结晶轴向生成一层晶格完整的新单晶层的工艺过程,就称为外延生长,形成的界面称为外延生长界面。外延生长工艺主要有两类:①气相外延,如化学气相沉积技术;②液相外延,如电镀技术等。实际工艺过程中,外延的程度取决于基体或衬底材料与外延层的晶格类型和常数。以电镀为例,在两种金属是同种或虽不同种,但晶格常数相差不大的情况下都可以出现外延,外延厚度可达  $0.1 \sim 400\text{nm}$ 。由于外延生长界面在覆层与基材或衬底之间的晶体取向一致,因此两者原则上应有较好的结合强度。但具体的结合强度高低则应该取决于所形成的单晶层与衬底的结合键类型,如分子键、共价键、离子键或金属键等。

(4) 化学键结合界面 当覆层材料与基材之间发生化学反应,形成成分固定的化合物时,两种材料的界面就称为化学键结合界面。例如,在钛合金的表面气相沉积一层  $\text{TiN}$  和  $\text{TiC}$  薄膜, $\text{TiN}$  和  $\text{TiC}$  中的碳原子将部分与基体金属中的  $\text{Ti}$  原子作用,形成  $\text{Ti-N}$ 、 $\text{Ti-C}$  化学键。可以获得化学键结合的表面工程技术主要有物理和化学气相沉积技术、离子注入技术、热扩渗技术、化学转化膜技术、阳极氧化和化学氧化技术等。化学键结合的优点是结合强度较高;缺点是界面的韧性较差,在冲击载荷或热冲击作用下,容易发生脆性断裂或剥落。此外,材料表面发生粘连、氧化、腐蚀等化学作用也会产生化学键结合界面。

(5) 分子键结合界面 分子键结合界面是指涂(镀)层与基材表面以范德华力结合的界面。这种界面的特征是覆层与基材(或衬底)之间未发生扩散或化学作用。部分物理气相沉积层、涂装技术中有机粘结涂层与基材的结合界面等均属于典型的分子键结合界面。

(6) 机械结合界面 机械结合界面指覆层与基材的结合界面主要通过两种材料相互镶嵌的机械连接作用而形成。表面工程技术中覆层与基体之间以机械结合的主要包括热喷涂与包镀技术等。

以上所述基本概括了各种典型的界面结合状态。实际上,表面改性层中形成实际界面的结合机理常常是上述几种机理的综合。

### 三、表面晶体结构

表面科学中,任何一个二维周期结构的重复性都可用一个二维布拉菲晶格(点阵)加上结点(阵点)来描述。这种晶格是呈二维周期排列形成的无限点阵,每个结点周围的情况一样。

在描述表面晶体结构方面有许多物理模型。其中最著名的是由考塞尔(Kossel)及斯特朗斯基(Stranski)提出的平台(Terrace)—台阶(Ledge)—扭折(Kink)模型,又简称 TLK 模型。其基本思想是:在温度相当于  $0\text{K}$  时,表面原子结构呈静态。表面原子层可认为是理想平面,其中的原子作完整二维周期性排列,且不存在缺陷和杂质。当温度从  $0\text{K}$  升到  $T$  时,由于原子的热运动,晶体表面将产生低晶面指数的平台、一定密度的单分子或原子高度的台阶、单分子或原子尺度的扭折以及表面吸附的单原子及表面空位等,如图 2-3 所示。

表面区的每个原子都可以用其最近邻数  $N$  来描述。如果平台为面心立方的  $\{111\}$  面,

则平台上吸附原子的  $N$  为 3, 吸附原子对所具有的  $N$  为 4, 台阶上吸附原子的  $N$  为 5, 台阶扭折处的  $N$  为 6, 台阶内原子的  $N$  为 7, 处于平台内原子的  $N$  为 9, 如图 2-3 所示。根据 TLK 模型, 台阶一般是比较光滑的。随着温度的升高, 扭折数会增加。扭折间距  $\lambda_0$  和温度  $T$  及晶面指数  $k$  有关, 可由以下关系式来描述:

$$\lambda_0 = \frac{a}{2} \exp\left(\frac{E_L}{kT}\right) \quad (2-3)$$

式中,  $a$  为原子间距;  $E_L$  为台阶的生成能。据分析, 面心立方晶体 (111) 面上台阶 [11] 的  $\lambda_0$  约为  $4a$ , 而简单立方晶体 (100) 晶面上台阶 [10] 的  $\lambda_0$  约为  $30a$ 。

除台阶、扭折和吸附原子外, 实际表面上还存在大量各种类型的缺陷, 如原子空位、位错露头 and 晶界痕迹等物理缺陷, 材料组分和杂质原子偏析等化学缺陷。它们对于固体材料的表面状态和表面形成过程都有影响。

如图 2-3 所示的表面原子结构图对理解表面工程技术的许多物理过程甚为重要。例如, 气相沉积和电镀时, 原子的沉积过程一般都是在晶体表面的扭折或台阶处率先形核, 再通过扩散逐渐长大的, 因为这样所需要的热力学驱动力最小。晶体表面各种缺陷浓度的高低, 也直接影响表面扩散速度和物理、化学吸附过程的进行。

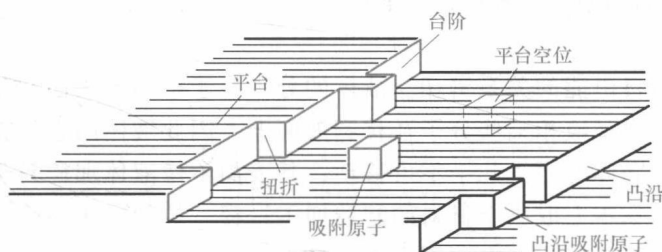


图 2-3 TLK 模型解释的 fcc {111} 晶面表面原子结构

#### 四、表面扩散

物质中原子 (分子) 的迁移现象称为扩散。物质的扩散过程遵循菲克 (Fick) 扩散第一定律和扩散第二定律这两个基本定律。扩散过程中原子平均扩散距离  $\bar{X}$  为

$$\bar{X} = c \sqrt{Dt} \quad (2-4)$$

式中,  $t$  为扩散时间;  $c$  为几何因素所决定的常数;  $D$  是扩散系数。在一定的条件下, 扩散快慢主要取决于扩散系数  $D$ , 其大小与温度和扩散激活能  $Q$  等参数有关, 可表示为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-5)$$

式中, 扩散激活能  $Q$  的大小不仅取决于材料的晶体结构、固溶体的类型、合金元素的浓度与含量, 还和扩散的途径有很大关系。实际上, 原子的扩散途径除最基本的体扩散过程外, 还有表面扩散、晶界扩散和位错扩散。后三种扩散都比第一种扩散快, 又称为短路扩散。在扩散传质中, 固体表面的原子活动能力最高, 其次为界面原子, 再次为位错原子, 体内原子的活动能力最低, 故激活能  $Q_{\text{表}} < Q_{\text{界}} < Q_{\text{位}} < Q_{\text{体}}$ , 扩散系数  $D_{\text{表}} > D_{\text{界}} > D_{\text{位}} > D_{\text{体}}$ 。

表面扩散过程所需激活能低的原因很容易从如图 2-3 所示的 TLK 模型得到解释: 由于