

“十五”国家重点图书

表面科学与工程

B

IAOMIAN KEXUE YU GONGCHENG

高 志 潘红良 主编



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

现代化工机械系列丛书

表面科学与工程

高 志 主编
潘红良



华东理工大学出版社

内 容 提 要

《表面科学与工程》是现代化工机械系列丛书之一。书中内容分为表面科学和表面工程两个部分,系统介绍了材料的表面与界面、摩擦学基本理论、金属腐蚀的基本理论、热喷涂技术、电镀技术、涂料与涂装技术、表面形变强化与表面热处理技术、化学热处理技术、金属的表面转化膜技术、气相沉积技术及高能束表面改性技术。本书兼顾基础知识和学科前沿,题材广泛,内容丰富。

本书可作为高等院校机械、化工、材料、物理及相关专业的本科生、研究生教材,也可供科研和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

表面科学与工程/高志,潘红良主编. —上海:华东理工大学出版社,2006.10
ISBN 7-5628-1993-9

I. 表... II. ①高...②潘... III. 金属表面处理 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 112199 号

现代化工机械系列丛书

表面科学与工程

主 编/高 志 潘红良

责任编辑/徐知今

封面设计/王晓迪

责任校对/张 波

出版发行/华东理工大学出版社

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:(021)64250306(营销部)

传真:(021)64252707

网址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷/常熟华顺印刷有限公司

开 本/787mm×1092mm 1/16

印 张/18

字 数/431 千字

版 次/2006 年 10 月第 1 版

印 次/2006 年 10 月第 1 次

印 数/1-4 050 册

书 号/ISBN 7-5628-1993-9/TB·8

定 价/29.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换)

前 言

磨损、腐蚀和疲劳是机械零件或构件在工作过程中失效的三种最主要形式,由此造成国民经济的损失是十分惊人的,而这些破坏都是从材料表面开始的。在现代工业中,许多机械零件的表面性能直接决定其使用性能,因此,近年来,人们对材料表面给予了更多的关注,表面科学的研究成果也越来越多。通过采用各种表面工程手段提高材料的表面性能,增加零件的安全可靠性和使用寿命,正在得到越来越广泛的应用。事实上采用表面工程技术不仅可以大量节约资源和能源、充分发挥材料的潜力,而且可以大大降低零件的生产成本。此外,表面工程用于修复因磨损、腐蚀而失效的材料,或修复因超差而报废的零部件等方面的成效已经产生了巨大的经济效益。

表面科学与工程是一个跨学科、跨行业的新兴领域,它包含着物理、化学、冶金、机械、材料等多门学科的边缘学科技术,各门学科之间互相弥补、互相渗透、互相交融,逐渐形成一门别具特色的新兴学科。

表面工程的属性是其迅速发展的基础,现代工业的需求是其迅速发展的动力,资源与环境保护的紧迫性是促进其迅速发展的时代要求,而现代科学的研究成果为表面工程的迅速发展提供了技术支撑。由于上述特点,因此专家们预言,表面工程将成为本世纪工业发展的关键技术之一。

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,人们对表面工程学知识的认识也在不断深化。特别是近几年来,高等学校各学科、专业向宽口径化方向调整以后,培养基础宽、知识面广、适应性强、具有创新能力的人才是教学改革的关键,具有基础性和实用性的现代课程建设引起了人们的普遍关注和重视。

华东理工大学自 2000 年面向机械类专业的研究生和全校的本科生开设了“表面科学与工程”、“现代表面技术”等相关课程,受到机械、化工、材料等专业学生的普遍欢迎。

本书是在“表面科学与工程”讲义的基础上,参考大量相关文献资料,经过反复修改编写而成,其中华东理工大学材料学院胡福增老师参加了第 2 章的编写工作,面对“表面科学与工程”这样一个浩瀚的研究领域,本书注重于介绍其中的基本概念、基本理论和基本技能。鉴于“表面科学与工程”所涉及的知识面宽、内容广,而作者水平有限,书中不当之处,敬请读者批评指正。

编 者

2006 年 8 月

目 录

第 1 章 表面科学与工程概论	(1)
1.1 表面科学与工程的含义	(1)
1.2 表面科学与工程的发展历程	(2)
1.3 表面工程迅速发展的原因	(3)
1.4 表面工程技术的分类	(4)
1.5 表面工程的应用领域	(5)
1.6 表面科学与工程的发展动向	(6)
第 2 章 材料的表面与界面	(9)
2.1 表面与界面概论	(9)
2.2 液体的表面	(12)
2.3 固体的表面	(17)
2.4 金属材料的表面	(24)
2.5 表面预处理	(28)
第 3 章 摩擦学基本理论	(31)
3.1 概 论	(31)
3.2 摩擦的基本理论	(32)
3.3 磨损的定义与类型	(38)
3.4 磨料磨损	(39)
3.5 粘着磨损	(45)
3.6 疲劳磨损	(48)
3.7 腐蚀磨损	(52)
3.8 微动磨损	(54)
3.9 提高机械设备摩擦学性能的措施和途径	(57)
第 4 章 金属腐蚀的基本理论	(58)
4.1 金属腐蚀的基本概念	(58)
4.2 金属的常见腐蚀形态与腐蚀机理	(65)
4.3 金属在自然环境中的腐蚀	(75)
4.4 金属材料的防腐蚀技术	(82)
第 5 章 热喷涂技术	(86)
5.1 热喷涂技术概论	(86)
5.2 热喷涂的原理、工艺及设备	(90)
5.3 喷焊	(100)
5.4 热喷涂材料	(102)
5.5 热喷涂技术的应用与涂层设计	(105)

第 6 章 电镀技术	(108)
6.1 电镀	(108)
6.2 电刷镀	(123)
6.3 化学镀	(127)
6.4 复合镀	(132)
第 7 章 涂料与涂装技术	(135)
7.1 涂料与涂装概论	(135)
7.2 现代涂装技术	(141)
7.3 特种高分子涂层	(151)
第 8 章 表面形变强化与表面热处理技术	(160)
8.1 表面形变强化技术	(160)
8.2 表面热处理的基本原理	(164)
8.3 感应加热表面淬火	(166)
8.4 火焰加热表面淬火	(170)
8.5 电解液加热表面淬火	(171)
8.6 电接触加热表面淬火	(172)
8.7 浴炉加热表面淬火	(172)
8.8 表面光亮热处理	(173)
第 9 章 化学热处理技术	(174)
9.1 化学热处理的基本原理	(174)
9.2 化学热处理的类型与特点	(175)
9.3 钢的渗碳与碳氮共渗	(177)
9.4 钢的渗氮与氮碳共渗	(184)
9.5 渗硼、渗硅与渗硫	(187)
9.6 渗金属	(189)
9.7 真空化学热处理	(194)
9.8 等离子体化学热处理	(195)
9.9 共渗与复合渗	(197)
第 10 章 金属的表面转化膜技术	(200)
10.1 概述	(200)
10.2 氧化处理	(201)
10.3 磷化处理	(212)
10.4 铬酸盐处理	(215)
10.5 着色与封闭处理	(218)
第 11 章 气相沉积技术	(224)
11.1 概论	(224)
11.2 真空蒸镀	(228)
11.3 溅射镀	(232)
11.4 离子镀	(238)

11.5 化学气相沉积	(242)
第 12 章 高能束表面改性技术	(252)
12.1 概论	(252)
12.2 激光表面改性技术	(256)
12.3 电子束表面改性	(263)
12.4 离子束表面改性	(269)
参考文献	(276)

第1章 表面科学与工程概论

1.1 表面科学与工程的含义

表面科学与工程包括表面科学与表面工程两个方面。

表面科学注重于材料表面和界面的理论研究,主要研究材料表界面的性能,材料表界面的失效机理;并针对材料表面失效的两种主要形式:磨损与腐蚀行为及其对材料表面的破坏机制进行研究和分析。表面科学奠定了表面工程的基础和应用理论。

表面工程也称为“表面技术”、“表面处理”或“表面改性”,是应用物理、化学、机械等方法改变固体材料表面成分或组织结构,获得所要求的性能,以提高产品的可靠性或延长其使用寿命的各种技术的总称。

表面科学与工程学科涉及面广,信息量大,是多种学科相互交叉、渗透与融合形成的一门综合性学科。它以表面科学为理论基础,利用各种物理、化学、物理化学、电化学、冶金以及机械的方法和技术,使材料表面得到我们所期望的成分、组织、性能或绚丽多彩的外观。其实质就是要达到和满足一种特殊的表面功能,并使表面和基体性能达到最佳的配合。因此它是一种节材、节能的新型工程技术,是对各学科成果的综合运用。

表面科学与工程是一个跨学科、跨行业、跨世纪的新兴领域,包含着表面物理、固体物理、等离子物理、表面化学、有机及无机化学、电化学、冶金学、金属材料学、高分子材料学、硅酸盐材料学以及物质的输送、热的传递等多门学科,各门学科之间互相弥补、互相渗透、互相交融,日臻完善,逐渐形成一门别具特色的新兴边缘学科。

1. 表面科学与工程的研究目的

对于金属或非金属材料来说,表面科学与工程研究的主要目的是:

- (1) 提高材料抵御环境作用的能力;
- (2) 赋予材料表面各种类型的功能特性,包括光、电、磁等各种物理和化学性能。

2. 表面工程的技术特点

表面工程技术既可对材料表面改性,制备多功能的涂、镀、渗、覆层,成倍地延长机件的寿命,又可对产品进行装饰,对废旧机件进行修复。归纳起来,表面工程技术具有如下的技术特点。

(1) 在廉价的基体材料上,对表面施以各种处理,使其获得多功能性(防腐、耐磨、耐热、耐高温、耐疲劳、耐辐射、抗氧化以及光、热、磁、电等特殊功能)、装饰性表面。例如复合渗硼可以成倍提高材料的耐磨性、热疲劳性、红硬性以及耐蚀性。某些表面处理能使其整体材料得到难以获得的微晶、非晶态等特殊晶型。

(2) 虽然表面涂层或改性层很薄,从微米级到毫米级,但却能起到大量昂贵的整体材料都难以达到的效果。

(3) 大幅度地节材、节能、节省资源。

作为机件、构件的预保护,使之能承受腐蚀与磨损;高温的机件、构件的耐热性大大提高,延长了使用寿命;作为废旧机件的修复,也使机件的寿命有所延长。例如电站的空气预热器钢管不经处理,寿命仅有数月,经渗铝处理后寿命至少达 10 年,经济效益不可低估。

总之,表面工程技术这一内涵深、外延广、渗透力强、影响面宽的综合通用性工程技术,已渗入到信息技术、生物技术、新材料技术、新能源技术、海洋开发技术、航空航天技术中,并与它们构成了一个光彩夺目的新科技群。表面工程技术具有实用性、科学性、先进性、广泛性、装饰性、修复性、经济性。其发展前景十分诱人。统计表明其产生的经济效益是技术本身投资的 8~9 倍。

1.2 表面科学与工程的发展历程

人类使用表面工程技术具有悠久的历史,但到 20 世纪 60 年代末才形成系统的表面科学,并由此得到快速发展。这是因为一方面人们在广泛使用和不断试验的过程中积累了丰富的经验,形成了各种表面工程技术的原型;另一方面是自 20 世纪 60 年代末形成的表面科学使表面工程技术进入了一个新的发展时期。

作为表面工程的技术基础,表面技术的发展历史已很悠久,而表面工程概念的提出只是近二十年的事情。

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处理。公元前 3 世纪,我国已采用汞齐鍍金技术在金属表面上镀金以增加其美观性与防腐性。

近代的表面工程技术可分为表面改性技术、薄膜技术和涂层技术三大类,按表面层的形成原理可细分为 20 多种,如化学电化学沉积、化学电化学转化、堆焊、热喷涂、胶粘技术、喷丸技术、化学气相沉积、物理气相沉积、离子注入、电子束熔敷、激光熔敷等等。这些技术随着科学技术的进步,其内涵不断拓展,成为现代表面工程的重要支柱。其中,20 世纪 60 年代以后形成的物理气相沉积、化学气相沉积和离子注入技术现已广泛应用于电子工业中。可以说,没有这些表面工程技术就没有现在的计算机和通信手机。

新中国成立后,我国的表面技术有了很大的发展,适应了当时工农业建设的需要。改革开放 20 年来,表面技术又有了飞速进步。目前,我国表面工程技术门类齐全,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的贡献。自第六个五年计划以来,通过在设备维修领域和制造领域推广应用,表面工程技术已取得了几百亿元的经济效益。

1983 年英国 T. Bell 教授首先提出了表面工程的概念,并组建了英国伯明翰大学沃福森表面工程研究所,1985 年创办了《表面工程》国际刊物。1986 年 10 月国际热处理联合会决定接受表面工程的概念,并把自己的会名改为国际热处理及表面工程联合会。

与此同时,国内表面技术的研究也得到了迅速的发展,在中国机械工程学会的大力支持下,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 12 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。

近几年有关表面工程方面的书籍或手册已有多种版本,这些书籍的出版对推动表面工程的研究、普及推广及指导生产起到了重要的基础作用。《中国表面工程》、《材料保护》、《腐蚀与防护》、《金属热处理》、《表面技术》、《摩擦学学报》、《腐蚀学学报》、《电镀与涂饰》、《焊接》、《机械工程学报》等杂志已成为表面工程学术交流的重要刊物。

近几年,由于表面工程技术产生了显著的效益,全国各地以表面工程命名的企业应运而生,形成了技术含量高、规模化生产的企业。并且,许多设备制造与修理工厂,也引进了多项表面技术,用于提高产品质量、降低生产成本。

1.3 表面工程迅速发展的原因

专家们预言,表面工程将成为本世纪工业发展的关键技术之一。表面工程迅速而富有成效的发展,有其深刻的历史背景。

1. 表面工程的属性是其迅速发展的基础

表面工程具有学科的综合性、手段的多样性、广泛的功能性、潜在的创新性、环境的保护性、很强的实用性和巨大的增效性,因而受到各行各业的重视。

表面工程不是各种表面技术的简单组合,而是具有丰富的内涵。表面工程是经表面预处理后,通过表面涂覆、表面处理、表面改性或多种表面技术复合处理,改变固体金属表面或非金属表面的形态、化学成分、组织结构和应力状态等,以获得所需表面性能的系统工程。表面工程是以表面科学为理论基础,以表面和界面行为为研究对象,首先把相互依存、相互分工的零件基体与表面构成一个系统,同时又综合了失效分析、表面技术、涂覆层性能、表面工程技术设计、表面涂层材料开发、预处理和后加工、表面检测技术、表面质量控制、使用寿命评估、表面施工管理与维护、技术经济分析、三废处理、技术创新和重大工程实践等多项内容。表面工程概念的提出是表面科学向生产力转化的要求,是人们对表面技术认识上的一次飞跃。

机械零件在设计时的选材原则主要是保证强度、刚度、抗疲劳性能;而零件的表面在使用时却要承担摩擦磨损、介质腐蚀等功能。零件设计所选的材质(简称母材或基材)以及热处理之后的表面性能,有时能够满足表面负荷的要求,多数情况下则不能满足要求,这就需要对基材表面的某些部位单独进行表面处理。

表面工程所包含的功能是多种多样的:可以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;改善零件表面的传热性、导电性、绝缘性、导磁性、反光性、增光性、吸波性、粘着性、吸油性、减摩性、钎焊性、亲水性等等。在减轻机械振动、降低噪声、密封、催化反应、金属染色等方面,表面工程正在发挥着越来越大的作用。

机械零部件表面经处理后,可以满足各种功能要求,由于技术含量的增加,必然带来效益的增长。

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。

2. 现代工业的需求是表面工程迅速发展的动力

现代工业的发展对机电产品提出了更高的要求,体积要小巧,外形要美观,而且能在高温、高速、重载以及腐蚀性介质、恶劣环境下可靠、持续地工作。这些要求推动着表面工程的

发展。

航空航天工业的需求促进了能够制备耐热、隔热涂层的等离子喷涂技术的发展,海上钻井平台的需求促进了钢结构表面防腐技术的发展。

现代汽车不仅是集现代工业成就之大成的工业产品,更是技术与艺术完美结合的艺术品,其间以汽车涂装技术为代表的表面工程,为汽车的发展发挥了巨大的作用。

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获得的金刚石薄膜,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、刷镀等表面技术可以获得非晶态薄膜或涂层。非晶硅薄膜具有优良的光吸收能力,而且可以大面积涂覆,成本也比较低,是理想的光电转换材料。

3. 资源与环境保护的紧迫性是促进表面工程迅速发展的时代要求

表面工程能大量节约能源、节省资源,适合我国国情、符合可持续发展战略,因此受到党和政府的关心、扶持及广大科技工作者的积极参与。

据统计,世界钢产量的1%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。据估计,我国每年因腐蚀造成的损失至少达到2700亿元,占国民生产总值的2%~4%。表面工程最大优势是能够以多种方法制备出优于基材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,仅占工件厚度的几百分之一到几十分之一,却使工件具有了比基材更高的耐磨性、抗腐蚀性和耐高温性能。

4. 现代科技成果为表面工程的迅速发展提供了技术支撑

表面工程是在表面物理、表面化学和固体力学理论基础上,融汇了现代摩擦学、腐蚀与防护、材料学、电子学以及环境工程的有关成果而发展起来的。表面工程涉及的学科领域十分宽广,已经形成了一个巨大的技术体系。

随着计算机的广泛应用,表面技术的设备自动化程度不断提高,并可用数值模拟的方法,进行表面工程技术设计。可以用推广机械化、自动化方面的研究成果来改进表面涂层制备方法,提高效率和质量,特别在加工复杂形状零件及危害操作者身体健康的场合将十分有用。

随着新能源、新材料等技术的发展,表面工程技术也得到不断的发展。例如,随着离子束、电子束、激光束三束技术的发展,高密度能源的使用成本将越来越低,而高密度能源可以使表面涂覆时的变形更小、效率更高、质量更好。例如利用激光表面强化技术,可以制出经久耐用的缸套、轧辊、模具。

纳米材料的研究成为世界范围内新的热点,并逐渐进入实用化的阶段。采用纳米级材料添加剂的减摩技术可以在摩擦部件动态工作中智能地修复零件表面的缺陷,实现材料磨损部位原位自动修复,并使裂纹自愈合。又如用电刷镀制备含纳米金刚石粉末涂层的方法可以用来修复模具,延长使用寿命,是模具修复的一项突破。其他各种陶瓷材料、非晶态材料、高分子材料等也正在不断地被应用于表面工程中。

1.4 表面工程技术的分类

国家自然科学基金委员会将表面技术归纳为表面涂镀层技术、表面改性技术和表面处

理技术三个方面。

(1) 表面涂镀层技术: 也称表面覆盖层技术, 即在基体材料表面形成一层新的覆盖层, 覆盖层与基体之间有明显的分界面。表面涂镀层技术包括电镀、电刷镀、化学镀、涂装、黏结、堆焊、熔结、热喷涂、塑料粉末涂敷、热浸涂、搪瓷涂敷、陶瓷涂敷、真空蒸镀、溅射镀、离子镀、化学气相沉积、分子束外延制膜、离子束合成薄膜技术等。此外, 还有其他形式的覆盖层, 例如包箔、贴片的整体覆盖层, 缓蚀剂的暂时覆盖层等。

(2) 表面改性: 是指改变基体金属材料表面层的化学成分, 以达到改变金属表面结构和性能的目的。表面改性包括化学热处理、等离子扩渗处理、离子注入等。

(3) 表面处理: 指在不改变基体金属表面化学成分的情况下, 使其组织与结构发生变化, 从而改变其性能。主要有喷丸强化、表面热处理等。

表面工程技术还可以从不同的角度进行归纳、分类。按照作用原理, 表面工程技术可以分为以下四种基本类型:

(1) 原子沉积: 沉积物以原子、离子、分子和粒子团等原子尺度的粒子形态在表面形成覆盖层。如电镀、化学镀、物理气相沉积、化学气相沉积等。

(2) 颗粒沉积: 沉积物以宏观尺度的颗粒形态在材料表面上形成覆盖层。如热喷涂、搪瓷涂敷等。

(3) 整体覆盖: 它是将涂敷材料于同一时间内施加于材料表面。如包箔、贴片、热浸镀、涂刷、堆焊等。

(4) 表面改性: 用各种物理、化学等方法处理表面, 使之组成、结构发生变化, 从而使性能发生改变。如表面处理、化学热处理、激光表面处理、电子束表面处理、离子注入等。

1.5 表面工程的应用领域

1. 表面工程应用的广泛性

(1) 表面工程的应用已遍及各行各业;

(2) 应用目的: 耐蚀、耐磨、修复、强化、装饰等, 也可以是光、电、磁、声、热、化学、生物等方面的应用;

(3) 所涉及的材料: 金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料、复合材料。

2. 表面工程应用的重要性

(1) 材料的磨损、腐蚀、疲劳断裂等, 一般都是从表面开始的, 而它们带来的破坏是十分惊人的;

(2) 随着经济和科学技术的发展, 对各种产品抵御环境作用能力和长期运行的可靠性、稳定性提出了更高的要求; 而在许多情况下, 构件、元器件的性能和质量, 主要取决于材料表面的性能和质量;

(3) 许多产品的性能主要取决于表面的特性和状态, 而表面很薄, 用材量十分少, 因此表面技术可实现用最低的经济成本来实现优质产品;

(4) 应用表面技术, 有可能在广阔的领域中生产各种新材料和新器件。

3. 表面技术在结构材料以及工程构件和机械零部件上的应用

结构材料主要用来制造工程建筑中的构件、机械装备中的零部件以及工具、模具等, 在

性能上以力学性能为主,同时在许多场合又要求兼有良好的耐蚀性和装饰性;表面技术在这方面主要起着防护、耐磨、强化、修复、装饰等重要作用。

4. 表面工程技术在功能材料和元器件上的应用

材料的许多功能和性能与表面组织结构密切相关,因而通过各种表面技术可制备或改进一系列功能材料及其元器件。

如改变材料的光学特性、电学特性、声学特性、磁学特性、热学特性、化学特性等,以及实现这些特性之间的功能转换。

5. 表面工程技术在人类适应、保护和优化环境方面的应用

表面工程技术在这一领域中得到了广泛的应用,初步可分为以下 10 个方面:① 净化大气;② 净化水质;③ 抗菌灭菌;④ 吸附杂质;⑤ 去除藻类污垢;⑥ 活化功能;⑦ 生物医学;⑧ 治疗疾病;⑨ 绿色能源;⑩ 优化环境。

1.6 表面科学与工程的发展动向

现代社会的需求促进了表面科学与工程的发展,从宏观发展分析,主要有以下几个方面的发展动向:

1. 深化表面科学基础理论与表面测试技术的研究

摩擦学是表面工程的重要基础理论之一,近年来,针对具体的工程问题,摩擦学工作者获得了出色的成果,如在摩擦副失效点判定、磨损失效的主要模式、磨损失效原因分析及对策等方面积累了丰富的经验,并在重大工程问题上作出了重要贡献。当前研究摩擦学问题的手段越来越齐全、先进,可以模拟各种条件进行试验研究,这些试验手段和已积累的研究方法、评估标准,有力地支持了表面工程的发展。而应用现代表面分析技术,从原子水平研究摩擦、磨损和润滑机理;研究表面化学效应、表面改性、表面涂覆的摩擦学领域在工业中的应用则是未来一段时期的发展方向。

在腐蚀学研究方面,针对大气腐蚀、海洋环境腐蚀、储罐腐蚀、高温环境腐蚀、地下长输管线腐蚀、热交换设备腐蚀、建筑物中的钢筋水泥腐蚀等,应用各种现代材料进行了腐蚀机理和防护效果研究,提出了从结构到材料到维护的一整套防腐治理措施。这些研究成果,对表面工程技术设计有很大的参考价值。而应用现代技术进行在线测量,电化学腐蚀测试,研究腐蚀过程,缓蚀机理,氧化钝化膜的形成、破坏及涂膜层的失效机制等是未来一段时期腐蚀学研究的发展方向。

无论用什么表面技术在零件表面上制备涂覆层,必须掌握涂覆层与基体的结合强度、涂覆层的内应力等力学性能。这是表面工程技术设计的核心参数之一,也是研究和改进表面技术的重要依据。

对于涂覆层厚度大于 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 的膜层(如热喷涂涂层),尚可用传统的机械方法进行测试,但是对于涂覆层厚度小于 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 的膜层(如气相沉积几个微米的膜层),传统的机械方法已无能为力。而薄膜技术又发展得很快,应用面越来越广,这就使研究新的测试方法更加紧迫。近年,一些学者用划痕法、射线衍射法、纳米压入法、基片弯曲法等思路 and 手段对薄膜的力学行为进行了深入研究,取得了长足的进步,但要达到形成相对严密的自成体系的评价方法和技术指标尚有较大差距。

2. 发展复合表面技术

在单一表面技术发展的同时,综合运用两种或多种表面技术的复合表面技术有了迅速的发展。复合表面技术通过最佳协同效应使工件材料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。强调多种表面工程技术的复合,是表面工程的重要特色之一。

目前,复合表面工程技术的研究和应用已取得了重大进展,如热喷涂和激光重熔的复合、热喷涂与刷镀的复合、化学热处理与电镀的复合、表面涂覆强化与喷丸强化的复合、表面强化与固体润滑层的复合、多层薄膜技术的复合、金属材料基体与非金属表面复合、镀锌或磷化与有机漆的复合、渗碳与钛沉积的复合、物理和化学气相沉积同时进行离子注入等等。伴随复合表面工程技术的发展,梯度涂层技术也获得较大发展,以适应不同涂覆层之间的性能过渡。复合表面工程技术将在21世纪中不断得到发展,今后将根据产品的需要进一步综合研究运用各种表面工程技术的组合,解决工程中的难题,以期达到最佳的优化效果。

3. 研究开发新型涂层材料

表面涂层材料是表面技术解决工程问题的重要物质基础。当前发展的涂层新材料,有些是单独配制或熔炼而成的,有些则是在表面技术的加工过程中形成的,后一类涂层材料的诞生,进一步显示了表面工程的特殊功能。

轿车涂装技术中新发展的第五代阴极电泳涂料(EDS),其泳透力比前几代进一步提高,有机溶剂、颜料含量降低,已不含有害金属铅,代表了阴极电泳涂料的发展趋势。

以聚氯乙烯树脂为主要基料与增塑剂配成的无溶剂涂料,构成了现代汽车涂装中所用的抗冲击涂料和焊缝密封胶,有效地防止了车身底板和焊缝出现过早腐蚀,并保证了车身的密封性。

黏结固体润滑涂层材料,在解决航空航天等军工高科技领域特殊工况条件下的机械磨损、润滑、粘着冷焊等摩擦学问题中发挥了重要作用,并在民用真空机械、低温设备上有广阔的用途。

4. 开发多种功能涂层

表面工程大量的任务是使零件、构件的表面延缓腐蚀、减少磨损、延长疲劳寿命。随着工业的发展,在治理这三种失效之外还提出了许多特殊的表面功能要求。例如舰船上甲板需要有防滑涂层,现代装备需要有隐身涂层,军队官兵需要防激光致盲的镀膜眼镜,太阳能取暖和发电设备中需要高效的吸热涂层和光电转换涂层,录音机中需要有磁记录镀膜,不粘锅中需要有氟树脂涂层,建筑业中的玻璃幕墙需要有阳光控制膜等等。此外,隔热涂层、导电涂层、减振涂层、降噪涂层、催化涂层、金属染色技术等也有广泛的用途。在制备功能涂层方面,表面工程也可大显身手。

引入激光、电子束、离子束等新技术,发展高能束表面处理工艺,采用高性能有机聚合物及超微粒金属、陶瓷粉末材料制备具有特殊功能的涂层等,传统表面处理产业将产生质的飞跃。

5. 扩展表面工程的应用领域

表面工程已经在机械产品、信息产品、家电产品和建筑装饰中获得富有成效的应用。但是其深度和广度仍很不够,不了解和不应用表面工程的单位和产品仍很普遍。表面工程的

优越性和潜在效益仍未很好发挥,需要作大量的宣传推广工作。面对中国加入世贸组织,通过推广应用表面工程提高产品的质量和竞争力,也是主要的举措之一。

随着专业化生产方式的变革和人们环保意识的增强,现在呼唤表面处理向原材料制造业转移,这也是一个重要的发展动向。

6. 积极为国家重大工程建设服务

在新型军用飞机的研制过程中,先进的胶粘技术、特种热处理技术、表面改性技术、薄膜技术以及涂层技术都发挥了重要作用。吸波材料的研制成功为装备的隐形提供了重要的物质基础。离子注入、离子蚀刻和电子曝光技术的结合,形成了集成电路微细加工技术,成为制作超大规模集成电路的重要技术基础。在各种类型的水利、化工、装备、铁道等工程中,所有的机械设备、金属结构、水工闸门以及隧洞、桥梁、公路、码头、储运设备都离不开表面工程。在国家的大型建设项目中,表面工程的应用始终是研究和讨论的重要课题之一。

7. 将高新技术引入传统表面处理产业,向自动化、智能化的方向迈进

随着科学技术的进步,国内外传统表面处理产业不断吸收机械、电子、光学、信息工程、自动化、计算机、新材料等领域的先进技术,如采用自动化、智能化设备后大大减轻工人劳动强度,逐步实现无人操作。在表面处理时,自动化程度最高的是汽车行业和微电子行业。随着机器人和自动控制技术的发展,在其他表面技术的施工中,实现自动化和智能化也已为期不远。

8. 降低对环保的负面效应,努力实现表面工程领域中的清洁生产

从宏观上讲,表面工程对节能节材、环境保护有重大效能,但是对具体的表面技术,如涂装、电镀、热处理等均有“三废”的排放问题,仍会造成一定程度的污染。长期以来世界各国对传统表面处理工艺的三废(废水、废气、废渣)处理技术进行了大量的研究,已开发出多种效果较好的三废处理技术,但这毕竟只是消极、被动的补救措施,不是治本之道。变末端处理为全过程的控制和预防,即开发从设计到制造及运行全过程的无环境污染能源节约和再生的清洁生产技术,已成为当今表面处理技术的发展趋势。

现在,有氰电镀已经基本上被无氰电镀所代替,一些有利于环保的镀液相继被研制出来。当前,在表面工程领域,提出了封闭循环,达到零排放,实现“三废”综合利用的目标。阴极电泳后的清洗,国际先进的做法是采用超滤系统(UF)与反渗透系统(RO)联合的全封闭清洗,为零排放奠定了基础。但是国内使用这些设备的厂家尚少。磷化处理中的废渣,现在可以压滤成渣块,但还不能逆向处理为有用之物,只能填埋。至于一些中小企业,距上述奋斗目标,相距很远。总的来看,表面工程工作者在降低对环保负面效应方面,仍然任重而道远。

第2章 材料的表面与界面

2.1 表面与界面概论

材料表面与内部存在很大的差异,这种差异既表现在组织结构上,也表现在化学组成上。由于表面性能的重要性和表面行为的多样性,使我们对材料表面给予了更多的关注,加强了对表面行为的研究,并逐渐形成了一门新的学科——表面科学。它是当前一个极其活跃的领域,也是表面工程的基础理论。

材料并不是无限连续的,它总有个尽头,这个尽头即是材料的外表面。它是指材料与真空或各种其他外部介质相接触的界面。处于界面上的原子不可能像内部原子那样正规排列,中断了原子的周期性排列就可能出现各种缺陷:如晶界露头、位错露头、台阶、弯折、空位、凸沿等。还可造成表面与内部在组分上的区别,使某些合金元素在表面上富集起来。

处于界面上的原子除受到来自内部自身原子的作用力外,还受到外部介质分子(或原子)的作用力。显然其力是不平衡的,若外部为真空更是如此。这使得表面原子偏离正常的平衡位置,从而牵动着附近的几个原子层,造成表层产生畸变,表面的各种缺陷更加重了这种畸变,这样就使表层原子的能量比内部的要高很多。将它们高出的能量叠加起来,平均在单位面积上的超额能量称之为比表面能,简称为表面能,与表面张力同一量纲。表面能的存在,必然有使表面通过原子迁移或吸附外来物质以调整结构向低能态演变的趋势,以晶态物质、表面有众多微孔和巨大表面积以及活性大的物质表现尤甚。

处于界面上的原子,其原子结构与内部也存在明显区别,表面原子周围的电子无论是能量还是空间分布都不同于内部原子,这就在很大程度上决定了材料表面的化学特性。

材料的表界面性能对材料整体性能具有决定性的影响,材料的腐蚀、老化、硬化、破坏、印刷、涂膜、黏结、复合等等,无不与材料的表界面密切相关。因此研究材料的表界面行为具有重要的意义。

2.1.1 表界面的定义与类型

在表面科学与工程领域中,所指的表界面是由一个相到另一相的过渡区域。根据物质的聚集态,表界面通常可分为以下五种基本类型:即固-气、液-气、固-液、液-液和固-固。气体和气体之间总是均相体系,因此不存在表界面。

表面和界面并没有什么不同,习惯上把固-气、液-气的过渡区域称为表面,而把固-液、液-液、固-固的过渡区域称为界面。

从严格意义上讲,两相之间并不存在截然的分界面,相与相之间是个逐步过渡的区域,表界面区的结构、能量、组成等都呈现连续的梯度的变化。因此,表界面不是几何学上的平面,而是一个结构复杂、厚度约为几个分子尺度的准三维区域。因此常把界面区域当作一个

相或层来处理,称作界面相或界面层。

由于研究角度和研究目的的不同,表界面有多种分类方式。

1. 物理表面

在物理学中,一般将表面定义为三维的规整点阵到体外空间之间的过渡区域,这个过渡区的厚度随材料的种类不同而异,可以是一个原子层或多个原子层。在过渡区内,周期点阵遭到严重扰动,甚至完全变异。表面下数十个原子层深称为“次表面”,次表面以下才是被称之为“体相”的正常本体。

(1) 理想表面 理想表面是指除了假设确定的一套边界条件外,系统不发生任何变化的表面。以固体为例,理想表面就是指表面的原子位置和电子密度都和体内一样。这种理想表面实际上是不存在的。例如,在 NaCl 晶体中,半径较大的 Cl^- 形成面心立方堆积,而半径较小的 Na^+ 分布在八面体的孔隙中。由于 Cl^- 之间的排斥作用,表面的 Cl^- 被推向体外,而 Na^+ 则被拉向体内,形成表面偶极层。在许多金属氧化物中也都存在双电层,这对吸附、润湿、腐蚀和烧结等都有影响。

(2) 清洁表面 清洁表面指不存在任何污染的化学纯表面,即不存在吸附、催化反应或杂质扩散等物理、化学效应的表面。清洁表面是相对于受环境污染的表面而言的。只有用特殊的方法,如高温热处理、离子轰击加退火、真空解理、真空沉积、场致蒸发等才能得到清洁表面,同时还必须保持在 1.33×10^{-10} Pa 的超高真空中。

在原子清洁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、吸附和偏析等,如图 2-1 所示。弛豫(a)是指表面附近的点阵常数发生明显的变化,晶体的三维周期性在表面处突然中断,表面上原子的配位情况发生变化,并且表面原子附近的电荷分布也有改变,使表面原子所处的力场与体内原子不同,因此表面上的原子会发生相对于正常位置的上、下位移以降低体系能量。重构(b)是指表面原子重新排列,形成不同于体内的晶面。在平行基底的表面上,原子的平移对称性与体内显著不同,原子位置作了较大幅度的调整。台阶化(c)是指出现一种比较规律的非完全平面结构的现象。吸附(d)和偏析(e)则是指化学组分在表面区的变化,前者指气相中的原子或分子在气-固或液-固界面上的聚集,后者指溶液或溶质在相界、晶界或缺陷上的聚集。

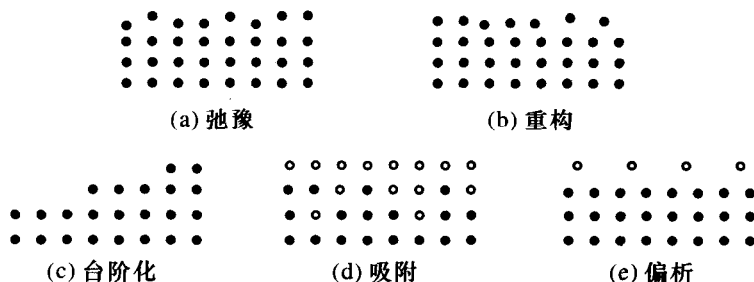


图 2-1 固体材料表面上的结构变化和成分变化

(3) 吸附表面 吸附有外来原子的表面称为吸附表面。吸附原子可以形成无序的或有序的覆盖层。覆盖层可以具有和基体相同的结构,也可以形成重构表面层。当吸附原子和基体原子之间的相互作用很强时,则能形成表面合金或表面化合物。覆盖层结构中也可存在缺陷,且随温度发生变化。