

高 等 学 校 教 材

材料表面工程

王兆华 张鹏 林修洲 张远声 主编

CAILIAO BIAOMIAN
GONGCHENG



化学工业出版社

高等学校教材

材料表面工程

王兆华 张 鹏 林修洲 张远声 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书就材料表面工程领域的成果和研究近况进行论述,并全面介绍了材料表面工程的基础理论、工业应用及未来的发展方向,彰显材料表面技术研究与腐蚀与防护间密切的关系。本书内容涵盖材料表面基础、电镀基础、电镀工艺、电镀工程、化学镀、化学转化膜、热喷(浸)涂层、化学热处理、耐蚀金属覆盖层、先进表面工程技术和材料表面性能测试与控制,但凡金属、非金属、复合材料均有涉及。本书适合作为材料表面工程学科的教学用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料表面工程/王兆华等主编:——北京:化学工业出版社,2011.5
高等学校教材
ISBN 978-7-122-11029-9

I. 材… II. 王… III. 金属表面处理-高等学校-教材 IV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 067126 号

责任编辑:杨 菁 金 杰
责任校对:宋 玮

文字编辑:林 丹
装帧设计:刘丽华

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张 26 $\frac{3}{4}$ 字数 717 千字 2011 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

工程材料是国民经济各领域（工业、农业、国防、交通运输等）发展和进步的基础，工程材料包括金属、非金属和复合材料等，大多数机器装备基体由金属材料制造。应用表面工程技术能够以最经济、最有效的方法改变金属表面及近表面区的形态，赋予材料全新的表面，有效地改善和提高金属材料产品的表面性能，如耐蚀性、耐磨性、装饰性等，确保产品使用的可靠性和安全性，延长产品的使用寿命，节约资源和能源，减少环境污染。金属材料的腐蚀是造成机器装备失效的主要原因之一，而金属的腐蚀是由金属与腐蚀性环境的接触面开始，因此，材料表面技术与金属腐蚀与控制息息相关，在腐蚀控制技术中占有十分重要的地位。

表面处理技术研究与应用的历史悠久，20 世纪 70~80 年代我国考古学者发现，在秦始皇陵二号坑出土的青铜剑，经历了二千多年后竟光亮如新、锋利如初，甚至可以切断发丝，实在是一个世界奇迹。经专家分析，这些青铜剑的表面有一层厚度约 $10\mu\text{m}$ 的含铬的钝化层。从现代的角度而言，这是化学或电化学转化膜技术的应用，也就是说在二千多年前人们已开始从事利用表面工程技术解决金属制品的防蚀需求了。而能真正探测表面的微观现象，却是五十年内的事，首先被研究的固体表面往往必须置于非常好的真空状态中（超高真空），才不会被周围气相物质污染，而高级真空技术的进步与太空科技兴起有密切关系，是 20 世纪 60 年代才发展起来的。其次表面分析的仪器要十分灵敏，表面信息才不致被表面（二维）背后的整体（三维）信号淹没，电子能谱的发明，以及 20 世纪 80 年代扫描式隧道电子显微技术的诞生，以及后续各类扫描探针的研制，才提供了微观表面现象监测的可行办法，更直接提供表面原子分子结构、图像，甚至可以操控其二维空间位置及进行单分子级的化学反应。

四川理工学院腐蚀与防护专业成立于 20 世纪 70 年代，1980 年开始招收本科生，本书是为专业课“金属表面技术”而编写的。包括电镀、化学镀、化学转化膜，在教学使用过程中，不断修订、补充、完善。本书冀望能借此就材料表面工程领域的成果和研究近况进行叙述，并试图全面介绍材料表面工程的基础理论、工业应用及未来的发展方向，彰显材料表面技术与腐蚀与防护间密切的关系。本书内容涵盖材料表面基础、电镀基础、电镀工艺、电镀工程、化学镀、化学转化膜、热喷（浸）涂层、化学热处理、耐蚀金属覆盖层、先进表面工程技术和材料表面性能测试与控制，但凡金属、非金属、复合材料均有涉及。材料表面工程的交叉学科性、丰富多样性和应用广泛性，确实引人入胜，充满挑战。

在此，要感谢四川理工学院材料科学与工程教研室，“材料腐蚀与防护”四川省高校重点实验室的全体同仁们，正是由于你们的热心参与和支持，才使得本教材得以实现出版，鉴于笔者知识有限，编写当中难免有疏漏，加之材料表面工程技术的发展日新月异，一本教材容量有限，对资料的取舍和编排一定有不少不当之处，尚请学界同仁斧正。

编 者

2010 年 12 月

目 录

第1章 绪论	1		
1.1 材料表面基础	1	1.2 材料表面工程概述	9
1.1.1 金属的表面	1	1.2.1 基本概念	9
1.1.2 金属-气体界面	3	1.2.2 表面工程技术的种类	9
1.1.3 金属-液体界面	4	1.2.3 常见表面技术方法概述	11
1.1.4 金属-固体界面	4	1.3 表面工程技术的应用	13
1.1.5 金属的表面变化	5	1.3.1 表面工程技术在材料科学与工程中 的应用	13
1.1.6 表面的磨损失效	6	1.3.2 表面工程技术在腐蚀与防护中的 应用	14
1.1.7 表面的疲劳失效	7		
1.1.8 表面的腐蚀失效	8		
第2章 表面预处理	16		
2.1 概述	16	2.5.4 电解除油	33
2.1.1 预处理的目的	16	2.5.5 滚桶除油	33
2.1.2 预处理的重要性	17	2.5.6 除油工艺操作	34
2.2 机械处理	17	2.6 浸蚀	34
2.2.1 磨光	17	2.6.1 钢铁制品的酸洗	35
2.2.2 机械抛光	19	2.6.2 电化学强浸蚀	38
2.2.3 刷光	21	2.7 水洗	38
2.2.4 滚光	21	2.7.1 水洗的方法	39
2.2.5 振动磨光	21	2.7.2 水洗操作	39
2.2.6 精加工	21	2.8 超声波强化	40
2.2.7 喷砂	22	2.8.1 超声波清洗原理	40
2.3 电解抛光	24	2.8.2 超声波强化除油	40
2.3.1 电解抛光原理	24	2.8.3 超声波强化浸蚀	41
2.3.2 工艺规范举例	25	2.9 表面调整	41
2.3.3 工艺操作说明	25	2.9.1 弱浸蚀	41
2.4 化学抛光	26	2.9.2 预浸	41
2.4.1 化学抛光原理	27	2.9.3 不锈钢的表面调整	42
2.4.2 化学抛光配方	27	2.9.4 锌合金的表面调整	42
2.4.3 工艺流程及操作	28	2.9.5 铝及铝合金的表面调整	43
2.4.4 化学抛光后处理	29	2.9.6 镁合金的表面调整	44
2.5 除油(脱脂)	29	2.9.7 钛及钛合金的表面调整	45
2.5.1 有机溶剂除油	29	2.10 设计预处理工艺流程的几项 原则	45
2.5.2 化学除油	30		
2.5.3 水基清洗剂除油	32		
第3章 电镀基础	47		
3.1 绪论	47	3.1.2 镀层的分类	54
3.1.1 电镀	47	3.1.3 镀层选择	55

3.2 电镀理论基础.....	61	3.3.3 整平能力	79
3.2.1 电极过程	61	3.4 镀液质量检验.....	80
3.2.2 金属的电结晶	65	3.4.1 Hull 槽试验	80
3.2.3 合金的共沉积	69	3.4.2 电解液的阴极极化性能	84
3.3 镀液性能.....	72	3.4.3 电解液的阳极极化曲线	84
3.3.1 电解液的分散能力	72	3.4.4 阴极电流效率	85
3.3.2 电解液的覆盖能力	77	3.4.5 电导率	85
第4章 电镀工艺	87		
4.1 单金属镀层.....	87	4.2.3 镀铅锡合金.....	109
4.1.1 镀锌	87	4.2.4 碱性锌铁合金电镀	111
4.1.2 镀铜	94	4.3 特种电镀工艺	113
4.1.3 镀镍	98	4.3.1 高速电镀	113
4.1.4 镀银	101	4.3.2 电刷镀	116
4.1.5 镀铬	103	4.3.3 复合电镀	121
4.2 合金镀层	108	4.3.4 脉冲电镀	122
4.2.1 镀铜锡合金.....	108	4.3.5 非晶态合金电镀.....	124
4.2.2 镀铜锌合金.....	109	4.3.6 熔融盐电沉积.....	126
第5章 电镀工程	132		
5.1 镀槽	132	5.4.2 电镀电源的选择	143
5.1.1 镀槽的种类.....	132	5.4.3 电镀电源的使用	144
5.1.2 材质	132	5.4.4 电镀电源的常见故障分析	145
5.1.3 尺寸	132	5.4.5 电镀电源的维护与保养	145
5.1.4 设计镀槽时应考虑的其他问题	133	5.5 输电电路	146
5.2 挂具	134	5.5.1 交流输入	146
5.2.1 挂具的功能.....	134	5.5.2 直流输出	146
5.2.2 挂具设计的基本要求	134	5.6 电镀中的阳极	147
5.2.3 挂具材料	135	5.6.1 不溶性阳极.....	147
5.2.4 挂具结构	136	5.6.2 可溶性阳极.....	147
5.2.5 挂具制作	137	5.6.3 阳极选择	148
5.2.6 绝缘处理	137	5.6.4 合金电镀阳极.....	150
5.2.7 装挂方法	138	5.7 镀液现场技术	151
5.2.8 挂具的使用维护	138	5.7.1 配制镀液	151
5.2.9 提高镀层均匀性的方法	138	5.7.2 镀液净化	151
5.3 镀件绑扎	140	5.7.3 镀液维护	155
5.3.1 绑扎丝	140	5.8 电镀辅助设备	156
5.3.2 铜丝的直径.....	140	5.8.1 镀液净化设备.....	156
5.3.3 镀件上绑扎位置	141	5.8.2 通风设备	157
5.3.4 绑扎一串镀件的长度	141	5.8.3 其他设备	157
5.3.5 同串镀件之间的距离	141	5.9 电镀前准备工作内容	157
5.3.6 铜丝与镀件绑扎的松紧程度	141	5.10 退镀.....	158
5.4 电源	142	5.10.1 常用退镀方法	158
5.4.1 电镀电源的种类.....	142	5.10.2 常见镀层的退镀工艺	159

5.11 滚镀.....	160	5.12 机械镀锌.....	167
5.11.1 概述.....	160	5.12.1 概述.....	167
5.11.2 滚镀的工艺设备条件.....	161	5.12.2 机械镀的沉积机理.....	167
5.11.3 其他形式的滚镀.....	165	5.12.3 机械镀的工艺设备条件.....	169
5.11.4 滚镀光亮性锡钴合金工艺规范 示例.....	166	5.12.4 机械镀锌的工艺规范示例.....	173
第6章 化学镀.....	175		
6.1 概述.....	175	6.4.1 基体表面.....	184
6.1.1 无电源镀层.....	175	6.4.2 镀浴温度.....	185
6.1.2 化学镀的特点.....	176	6.4.3 镀浴 pH 值.....	186
6.1.3 化学镀发展简史.....	176	6.4.4 镀浴化学成分.....	186
6.1.4 化学镀的类型及应用.....	177	6.4.5 搅拌的影响.....	187
6.2 化学镀镍基础.....	177	6.4.6 镀浴老化及寿命.....	188
6.2.1 化学镀镍层的性质.....	177	6.4.7 化学镀镍液组成和工艺条件 示例.....	189
6.2.2 化学镀镍的热力学.....	178	6.5 化学镀镍工艺过程.....	190
6.2.3 化学镀镍的动力学.....	178	6.5.1 镀前准备.....	191
6.3 化学镀镍溶液及其影响因素.....	180	6.5.2 表面预处理.....	192
6.3.1 主盐.....	180	6.5.3 化学镀镍实务.....	192
6.3.2 还原剂.....	180	6.5.4 镀层质量要求.....	197
6.3.3 络合剂.....	181	6.5.5 影响化学镀镍层性能的因素.....	197
6.3.4 稳定剂.....	182	6.6 化学镀铜.....	198
6.3.5 加速剂.....	183	6.6.1 化学镀铜基础.....	199
6.3.6 缓冲剂.....	184	6.6.2 化学镀铜工艺规范实例.....	201
6.3.7 表面活性剂.....	184	6.6.3 化学镀铜在塑料电镀中的应用.....	202
6.4 化学镀镍工艺条件.....	184		
第7章 化学转化膜.....	205		
7.1 概述.....	205	7.3.2 钢铁化学氧化工艺.....	223
7.1.1 什么是化学转化膜.....	205	7.3.3 钢铁化学氧化的机理.....	224
7.1.2 化学转化膜的用途.....	206	7.3.4 氧化膜的后处理.....	225
7.2 铝及其合金的阳极化.....	206	7.3.5 常温发黑工艺.....	225
7.2.1 概述.....	206	7.4 钢铁的磷化.....	226
7.2.2 铝阳极化的原理.....	207	7.4.1 磷化反应.....	226
7.2.3 铝和铝合金的阳极化工艺.....	209	7.4.2 磷化膜的性质和用途.....	227
7.2.4 阳极氧化膜的着色与封闭.....	219	7.4.3 转化型磷化.....	228
7.3 钢铁的化学氧化.....	222	7.4.4 假转化型磷化.....	228
7.3.1 化学氧化膜的性质和用途.....	222	7.4.5 工业应用.....	233
第8章 热喷涂.....	239		
8.1 概述.....	239	8.2 热喷涂的基础理论.....	241
8.1.1 什么是热喷涂.....	239	8.2.1 喷涂层的形成机理.....	241
8.1.2 热喷涂技术的分类.....	239	8.2.2 飞行中的粒子流.....	242
8.1.3 热喷涂技术的特点.....	240	8.2.3 涂层的成分和结构.....	244

8.2.4 涂层的结合机理	245	8.3.2 喷涂材料	255
8.3 热喷涂工艺	246	8.3.3 热喷涂工艺	256
8.3.1 喷涂方法	246	8.3.4 涂层设计	258
第9章 热浸镀	260		
9.1 绪论	260	9.3.4 镀锌设备	269
9.1.1 热浸镀概述	260	9.3.5 影响热镀锌层厚度、结构和性能的因素	271
9.1.2 热浸镀工艺种类	260	9.3.6 热镀锌涂层检测	272
9.1.3 热浸镀的性能及应用	261	9.3.7 提高热镀锌镀层耐蚀性能的方法	273
9.2 热镀锡	262	9.4 热浸镀铝	273
9.2.1 热镀锡原理	262	9.4.1 热镀铝概述	273
9.2.2 热镀锡工艺	262	9.4.2 热镀铝工艺技术	275
9.2.3 热浸镀锡钢板的结构和性能	263	9.4.3 热镀铝工艺流程	277
9.3 热浸镀锌	264	9.4.4 热镀铝工艺设备	278
9.3.1 热浸镀锌的性能及应用	264		
9.3.2 热浸镀锌层原理	265		
9.3.3 热浸镀锌工艺	266		
第10章 化学热处理	279		
10.1 概述	279	10.5 渗硅	287
10.1.1 化学热处理概念	279	10.5.1 渗硅层的形成方法	287
10.1.2 化学热处理的种类	279	10.5.2 渗硅层的结构和性能	288
10.2 扩散镀层形成的机理	280	10.6 渗硼	289
10.2.1 渗层金属的沉积	280	10.6.1 渗硼层的形成方法	289
10.2.2 渗层原子的扩散	281	10.6.2 渗硼层的组织和性能	291
10.3 渗铝	281	10.7 二元和三元共渗	291
10.3.1 渗铝层的形成方法	281	10.7.1 铝-铬共渗	291
10.3.2 渗铝层的组分与结构	283	10.7.2 铬-硅共渗	292
10.3.3 影响渗铝层厚度的因素	283	10.7.3 铬-钛共渗	292
10.3.4 渗铝钢的特性	284	10.7.4 铬-硅-铝共渗	293
10.4 渗铬	284	10.8 化学热处理新工艺	293
10.4.1 渗铬层的形成方法	284	10.8.1 真空渗碳	293
10.4.2 影响渗铬层形成的因素	285	10.8.2 离子渗氮	295
10.4.3 渗铬钢材的性能	286		
第11章 耐蚀金属覆盖层	298		
11.1 堆焊	298	11.2.1 衬里用纯钛与钛合金	307
11.1.1 金属表面堆焊的特点	298	11.2.2 衬钛	309
11.1.2 堆焊的应用	299	11.2.3 钛的表面处理	309
11.1.3 异种金属熔焊基础	299	11.2.4 钛的焊接	310
11.1.4 堆焊方法	300	11.2.5 钛衬里的施工方法	312
11.1.5 堆焊检验	306	11.2.6 钛衬里的制造要求	316
11.1.6 挤压辊堆焊方法实例	306	11.3 不锈钢衬里技术	318
11.2 钛与钛合金衬里技术	307	11.3.1 不锈钢衬里方法	318

11.3.2	尿素塔不锈钢衬里	319	11.4.1	铅的性能及其在防腐蚀中的 应用	324
11.3.3	塞焊法不锈钢衬里	321	11.4.2	衬铅的施工技术	325
11.3.4	不锈钢衬里复合管	323	11.4.3	搪铅的施工技术	327
11.4	衬铅与搪铅	324			

第 12 章 先进表面工程技术 331

12.1	材料表面高能束改性处理技术	331	12.3.7	复合表面化学热处理	369
12.1.1	概述	331	12.3.8	化学热处理与气相沉积的复合	369
12.1.2	激光束表面改性处理技术	332	12.3.9	离子氮碳共渗与离子氧化复合 处理技术	370
12.1.3	电子束表面改性处理技术	339	12.3.10	激光淬火与化学热处理的 复合	370
12.1.4	离子束表面改性处理技术 (离子注入)	341	12.3.11	覆盖层与表面冶金化的复合	370
12.2	气相沉积技术	347	12.3.12	热喷涂与喷丸的复合	371
12.2.1	概述	347	12.3.13	堆焊与激光表面处理的复合	371
12.2.2	物理气相沉积	347	12.3.14	等离子喷涂与激光技术的 复合	372
12.2.3	化学气相沉积 (CVD)	357	12.3.15	激光束复合气相沉积技术	372
12.2.4	物理气相沉积与化学气相沉积的 对比	365	12.3.16	电子束复合气相沉积技术	373
12.3	材料表面复合处理技术	366	12.3.17	离子束复合气相沉积技术	373
12.3.1	概述	366	12.4	其他先进表面工程技术	374
12.3.2	热处理与表面形变强化的 复合	366	12.4.1	表面微细加工技术	374
12.3.3	镀覆层与热处理的复合	366	12.4.2	纳米表面工程技术	381
12.3.4	电镀 (镀覆层) 与化学热处理的 复合	367	12.4.3	多弧离子镀技术	383
12.3.5	激光增强电镀和电沉积	368	12.4.4	超硬涂层表面技术	385
12.3.6	表面热处理与表面化学热处理的 复合强化处理	368	12.4.5	摩擦搅拌表面改性技术	385

第 13 章 材料表面性能测试与控制 387

13.1	常规表面性能测试	387	13.2.2	表面分析与测试的内容	396
13.1.1	外观检查	387	13.2.3	表面分析技术	399
13.1.2	厚度测量	387	13.3	表面性能的设计控制	401
13.1.3	孔隙率	389	13.3.1	提高材料表面耐磨性的措施	401
13.1.4	镀层结合力	390	13.3.2	材料表面的腐蚀控制	406
13.1.5	镀层硬度	391	13.3.3	材料高温氧化和疲劳破坏的控制	407
13.1.6	镀层脆性	391	13.4	表面处理过程的质量控制	409
13.1.7	镀层内应力	392	13.4.1	表面预处理	409
13.1.8	耐蚀性	393	13.4.2	表面镀覆过程质量控制	412
13.2	表面分析与测试	396	13.4.3	后处理过程质量控制	415
13.2.1	概述	396	13.4.4	质量过程控制的控制点及因素	415

参考文献 416

第 1 章 绪 论

1.1 材料表面基础

1.1.1 金属的表面

固体表面指固气界面或固液界面。表面实际上由凝聚态物质靠近气体或真空的一个或几个原子层 ($0.5\sim 10\text{nm}$) 组成, 是凝聚态对气体或真空的一种过渡。固体表面有着和固体内部不同的特点, 人们为此做了大量的研究工作, 形成了一个新的科学领域——表面科学。表面科学是当前世界上最活跃的学科之一, 是表面技术的理论基础。

金属的表面可以认为是金属体相沿某个方向劈开造成的, 从无表面到生成一个表面, 必须对其做功, 该功即转变为表面能或表面自由能。通过断键功劈开的新表面, 每个原子并不是都原封不动地保留在原来的位置上, 由于键合力的变化必然会通过弛豫等重新组合而消耗掉一部分能量, 称为松弛能。严格讲表面能应等于断键功和松弛能之和, 但是由于松弛能一般都很小, 仅占 $2\%\sim 6\%$, 因此, 也可近似用断键功表示表面自由能的大小。

表面能也可以这样理解, 由于表面层原子朝向外面的键能没有得到补偿, 使得表面质点比体内质点具有额外的势能, 即物质表面张力 σ , 在恒温恒压下可逆地增大表面积 dA , 则需功为 σdA 。

1.1.1.1 金属的界面与表面

金属的表面现象是指金属物体表面上产生的各种物理化学现象, 如吸附、润湿、黏着等。体相原子存在一个力场, 此力场处于表面上时, 不可能突然消失, 必然会延伸到界面外的空间中去。这种不饱和的力场, 对周围的气体 and 液体会产生不同程度的吸引作用, 从而使环境介质在固体表面的浓度大于体相中的浓度, 这种现象称为吸附。从热力学的观点来看, 固体表面上同样存在较高的自由能, 而且由于固体没有流动性, 不能像液体那样尽量用减小表面积的方法来降低体系的表面自由能, 只能靠吸附外部介质来降低表面自由能, 使表面处于更稳定的状态。

由于金属表面现象的存在, 就必然会发生各种表面反应, 反应经常发生在界面或者透过界面进入内部进行。其基本过程是: 反应物质扩散到界面上 $\rightarrow$ 界面上产生吸附作用 $\rightarrow$ 界面反应 $\rightarrow$ 反应物离开界面或反应物通过界面向金属内部扩散。

(1) 金属表面的不均匀性

由于金属晶体表面状态与内部原子排列存在明显差异, 因此金属晶体表面自由能及表面张力与晶体内部不同。表面能量较高, 导致其性能发生变化。另外由于金属表面的微观不均匀性导致金属表面存在不均匀性, 这些不均匀性成为表面物理化学变化潜在的发生点。

① 金属表面化学成分不均匀 例如碳钢的渗碳体 Fe_3C 、铸铁中的石墨、工业用铝中的合金元素铁和铜。金属中杂质的电位与基体金属的电位并不相同, 这些物质的电位都比基体的电位正。

② 金属组织不均匀 多数金属材料都是多晶材料，晶界的电位往往比晶粒的负。多相合金中不同相的电位也不相同。

③ 应力的不均匀 金属在加工装配过程中，由于各部分变形不同或应力不同都会引起表面上产生电位的差异。通常，变形较大的地方或应力较大的部位电位较负。残余应力可以通过热处理等方法来消除。另外，在微观状态始终存在残余应力，微观残余应力产生的原因有：a. 由于晶粒的热膨胀、弹性模量的各向异性以及晶粒方位差等；b. 晶粒内的塑性形变；c. 晶界处夹杂物、沉淀相以及相交产生的第二相。所以微观残余应力又叫织构应力。

④ 金属的能量状态不均匀 表面畸变区的原子处于能量不稳定状态，它们的活动性强，在固相反应和吸附过程中，是主要的活性中心。为此，在陶瓷或粉末冶金等工艺中，常用球磨等粉碎方法，使粉体细化增加比表面，而且其表面形成一定厚度的表面畸变区，有助于加速烧结相变反应的发生。

⑤ 金属表面吸附层或覆盖层不均匀 在膜的孔隙或破裂处的电位通常比较负。这些电位不同的点将形成腐蚀电池的阴极和阳极。因此金属表面潮湿时，只要金属的电位比 H 或 O 的还原反应电位负，水中的 H 或 O 就会在电位较正的点上还原。

(2) 金属界面的结构

金属的界面是指金属中具有不同成分、结构或虽然成分结构相同但晶体位向不同的交界面。通常把凝聚相与气相之间的分界面叫做表面，把凝聚相之间的分界面叫做界面。不同凝聚相之间的分界面称为相界面。同一相的晶粒之间的分界面称为晶粒间界，简称晶界。晶粒度小到微米以下的晶粒称为微晶；小到 1nm 数量级时，则远程有序消失，物质属于非晶态。

机械加工后的金属表层组织结构如图 1-1 所示。经过研磨抛光后的表面，最外层形成厚度为 1~100nm 的非晶体结构的微晶层（Beilby 层）。次层为塑性变形层，其厚度可达 1~10μm，在近次层也可能产生其他变性层，如双晶、相变、再结晶层等。

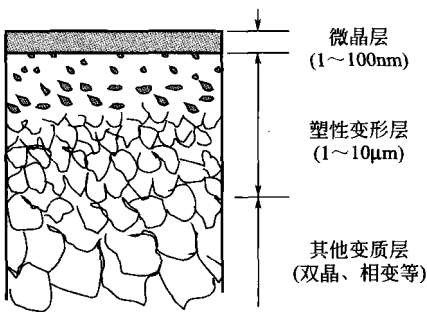


图 1-1 金属表层组织示意

由于表面原子重构、偏析、吸附层、化学层、缺陷等的存在，金属表面的晶体结构亦发生变化。加工的方式对表面的组织和表面的损伤区有直接影响，如磨料的种类（如碳化硅粉、金刚石粉）、颗粒度、冷却速度以及冷却方式等。经过机械加工的表面在离开表面 1~2mm 范围，就是严重的形变区。

虽然晶格结构与内部差不多，但原子偏离平衡位置非常明显；在 20~50mm 范围内则为微小形变区。值得注意的是，残留损伤区有时甚至会达到 100mm，残留损伤区的范围由加工方式决定。

(3) 金属表面的结构

金属的表面是指金属与周围介质之间的过渡区。表面区不仅包括固体表面的最外几层原子面，如果存在表面吸附层，还应计入这部分空间体积。金属表面可能的构成是：最表面处的普通脏污附着层，如油污或灰尘等；吸附层，如液体或气体分子吸附膜；同微晶层结合的氧化层：金属表面与大气中的氧形成的氧化物层。其厚度取决于已氧化的基体金属的性质和环境。将污染表面变为纯净、清洁表面的过程称为表面净化。根据表面净化方法的不同，常见的金属表面有以下几种。

① 纯净表面 晶体的三维结构与真空空间的过渡层，厚度约 0.5~2nm。

② 清洁表面 表面仅存有气体和洗涤残留物的吸附层。

③ 极表面 指单原子层或分子层。如果吸附由范德华键引起,称为物理吸附;如果吸附由表面化学键引起,则称为化学吸附。

④ 污染表面 表面有各种吸附层、化学物层等。

1.1.1.2 金属表面的几何描述

经过精密加工的金属工件表面宏观上似乎很平整、光滑,但是在放大倍数 50 倍左右的显微镜下观察,微观上也是处于微小的凸凹谷峰组成的不平表面状态,存在一定的几何形状误差。在机械行业中,表面几何形状的误差可用表面波纹度(也称宏观粗糙度)和表面粗糙度(也称微观粗糙度)来表述。

表面波纹度是间距大于表面粗糙度但小于表面几何形状误差的表面几何不平度,属于宏观的几何误差。它是零件表面在机械加工过程中,机床与工具系统的震动而形成的。

表面粗糙度一般是由所采用的加工方法和其他因素所形成的,例如加工过程中刀具与零件表面间的摩擦、切削分离时表面层金属的塑性变形以及工艺系统中的高频震动等。表面粗糙度与机械零件的配合性质、耐磨性、疲劳强度、接触刚度、震动和噪声等有密切关系,对机械产品的使用寿命和可靠性有重要影响。

通常波距 $\lambda < 1\text{mm}$ 时,按表面粗糙度处理;波距在 $1\text{mm} < \lambda < 10\text{mm}$,按表面波纹度处理;波距 $\lambda > 10\text{mm}$,按形状位置误差处理。对于表面工程而言关心的是表面粗糙度。

表面粗糙度的评定指标最常用的有轮廓算术平均偏差 R_a 和轮廓均方根偏差 R_q ,此外还有微观不平度十点高度 R_z 和轮廓最大高度 R_y 。

算术平均偏差的数学表达式为

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |Z_i| \quad (1-1)$$

均方根偏差数学表达式为

$$R_q = \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (Z_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

式中, Z_i 表示以中线为起点度量出的廓形高度; n 表示在样品标准长度 L 内的测量次数。

1.1.2 金属-气体界面

与金属内部比较,金属表面的原子处在不同的环境中,原子之间的引力场在表面并未消失,它越过表面达到空间,所以其他物质与表面引力场接近时就会发生作用,并产生各种现象。固体的表面能高,具有剩余价力的固体表面分子力图吸附它相(一般为气相)分子来降低表面能,释放过剩能量,所谓吸附即气体分子在固体表面的富集。吸附是个放热过程,吸附过程放出的热量称吸附热。根据吸附热的大小,分为物理吸附与化学吸附两类。在物理吸附中,固体表面与被吸附分子之间的力是范德华力,这种吸附只有在温度低于吸附物质临界温度时才显得重要;在化学吸附中,二者之间的力和化合物中原子间形成化学键的力相似,这种力比范德华力大得多,当能量足够时,形成化学键产生化学反应。

物理吸附一般无选择性,尽管吸附的多少会因吸附剂和吸附物质的种类而异,但任何固体皆可吸附任何气体;而化学吸附只有在特定的固-气体系之间才能发生。物理吸附的速度一般较快;而化学吸附却像化学反应那样需要一定的活化能,所以速度较慢。化学吸附时表面和吸附物质之间要形成准化学键,所以化学吸附总是单分子层的,而物理吸附却可以是多分子层的。物理吸附往往很容易解吸,而化学吸附则很难解吸。物理吸附和化学吸附本质上

是不同的，后者有电子的转移而前者没有。

通常使固体界面自由焓降低最多者易被吸附；溶解度越小的溶质越易被吸附；极性对应者易被吸附。

对于很多金属来说，氧化与氧吸附有时很难区别开。氧化过程首先是氧分子吸附，与此同时可能发生解吸（以分子形式的解吸或原子形式的解吸）。随着吸附的覆盖程度增大，在金属表面形成规则的二维氧原子层。二维吸附层的排列方式受金属表面的晶向、氧分压、金属表面暴露的时间等因素的影响，一般来说刚开始吸附时是小块的，随着时间的增加吸附层覆盖整个表面。由于氧具有很强的电负性，因此氧在许多清洁金属的表面不需要激活能的化学吸附。对于许多金属来说，只是在低温和低覆盖度下才是纯化学吸附。当温度升高（原子活动能力增大）和氧覆盖度增大时，氧（O）与金属原子（M）会相互交换位置。氧进入金属表面层，形成重构，生成亚氧化物。氧与金属原子交换位置的过程受氧在金属中的扩散系数、溶解度、氧化物的稳定度、氧分压和温度等因素的控制，同时也受清洁表面的完整度和晶向的影响。在氧化初期交换位置生成的亚氧化物仅指是 M 和 O 发生交换位置的区域，尚不能认为已产生了新相。氧化是一种相变过程，与一般新相的形成那样，氧化物的出现首先要有新相核，然后再进一步长大。核的形状大小与界面能、应力、成分等因素有关，还与氧在金属中的扩散系数、溶解度、过饱和度有关。

1.1.3 金属-液体界面

通常液体由于表面层分子受到内部分子的吸引，它们都趋向于挤入液体内部，以使液体表面层尽量缩小，结果在表面的切线方向上便有一种缩小表面积的作用力。液体表面的这种作用力称做表面张力。

浸润是液体与固体接触时的界面现象。凡是液、固相接触时，能使液、固接触面扩大而相互附着的现象称浸润。一般极性固体易被极性液体所润湿。利用表面活性剂在固体表面上的吸附或生成表面化合物，可以改变固体表面的润湿性。

固体表面对液体分子同样有吸附作用，这种吸附包括对电解质的吸附和对非电解质的吸附。偏析是指固-液、固-固界面上液相或固溶体中原子（分子）在界面上富集，即液相或固溶体中溶质原子在界面上的浓度大于基相。对电解质的吸附将使固体表面带电或者双电层中的组分发生变化，也可能是溶液中的某些离子被吸附到固体表面，而固体表面的离子则进入溶液之中，产生离子交换作用。对非电解质溶液的吸附，一般表面为单分子层吸附，吸附层以外就是本体相溶液。溶液吸附的吸附热很小，差不多相当于溶解热。

固体与液体相接触时，两者之间将产生电位差，固体表面带一种电荷，与固体相接触的液体带相反符号的电荷。固体表面上的电荷来源可能有以下三种途径：电离、吸附和摩擦接触。固体表面对溶液中离子的吸附是有选择性的，固体表面上吸附了正离子，固体就带正电，固体表面吸附了负离子，固体就带负电。固体在什么情况下吸附正离子，在什么情况下吸附负离子，这完全由电解质和固体的性质所决定。一般说来，凡是能够与固体表面形成不电离、不溶解物质的离子，就有条件被牢固地吸附在固体表面，被固体表面吸附。当固体表面带电，由于静电吸引，表面的电荷吸引溶液中带相反符号电荷的离子，使其向固体表面靠拢。被静电吸引的反号离子称为反离子。反离子仍处于溶液之中，与固体表面有一定距离，构成了所谓的双电层，表现出电极电位。

1.1.4 金属-固体界面

固体和固体表面之间同样有吸附作用，但是两个表面必须接近到表面力作用的范围内

(即原子间距范围内)。固体间的黏附作用只有当固体断面很小并且很清洁时才能表现出来,此时两个不同物质间的黏附功往往超过其中一较弱物质的内聚功。这是因为黏附力的作用范围仅限于分子间距,而任何固体表面从分子的尺度上看总是粗糙的,因而它们在相互接触时仅为几点的接触。虽然单位面积上的黏附力很大,但作用于两固体间的总力却很小。如果固体断面相当细,那么接合点就会多一些,两固体的黏附作用就会明显,或者其中一固体很薄(薄膜),它和另一固体容易吻合,也可表现出较大的吸附力,这就是钎焊的主要强度来源。

固体表面和表面附近的分子或原子之间的作用力与分子之间的作用力是不同的。分子间作用力的范围只有几个分子直径的距离,大约 $0.3\sim 0.5\text{nm}$;而宏观尺寸的物质之间相互作用力的作用范围较通常的范德华力大得多,称为长程力,长程力实际上是两相之间的分子引力通过某种方式加和或传递产生的,其本质仍属范德华力。按作用原理不同,长程力分为两类,一类是依靠粒子间的电场传播的,如色散力;另一类是通过一个分子到另一个分子逐个传播而达到长距离的,如诱导力。偶极矩-诱导偶极矩在传播时,相互作用能随层数的增加而以指数衰减,且只与被吸附物质的极化率有关,而与固体表面的极化率无关。色散力可以通过一个原子和一块面积无限、厚度无限的平板之间每一个原子色散力的总和来简单加和。

长程力提供了涂镀层的主要附着力。表面技术按是否改变待加工零件的原始尺寸可以分为表面涂覆技术和表面改性技术。表面涂覆技术的首要问题通常在于覆层(涂层、镀层、膜层)与基体的结合,这种结合既可能是在原子级别上进行的,也可能是以机械结合为主。通过表面预处理制备出清净的待加工表面是形成各种牢固的覆层的先决条件。

1.1.5 金属的表面变化

1.1.5.1 金属表面原子的扩散

对于固体表面扩散过程可以解释为表面上所有的原子性质并非完全一样,在表面的凸处原子的能量比其他地方大一些,也就是说比平均表面能大,更易熔化;也是因为这种微观的凹凸不平,颗粒之间的原始接触面积比实际面积小得多,因而虽然施加的整体压力不太大,但是局部压力可能超过屈服值,以致使这些微小的凸出处产生塑性流动。当温度升高时,表面扩散过程随之加剧。当温度将要接近固体熔点时表面凸出处区域已经局部液化了。

表面机械抛光是将夹有细粉末(抛光粉)的表面互相摩擦,通过这个过程,明显凹凸不平的粗糙表面变得光亮平整。研磨时,在中等摩擦速度下,金属表面的温度可达 500°C 以上。由于表面的不平整,在摩擦时实际上是“点”接触,接触“点”温度可能远高于表面的平均温度,这些“点”称为“热点”。热点处的温度有时可达熔点。因为作用时间短,金属导热性好,该区域迅速冷却,原子来不及回到平衡位置,造成一定数量的晶格畸变,产生一薄层与体内性质有明显差别的非晶态层,这个畸变区可能往表面下扩展几十微米。当然,在不同深度,原子的畸变程度并不一样。

1.1.5.2 金属表面的钝化与活化

当金属表面与某些介质发生作用,引起金属表面的反应速度大大降低的现象叫做金属钝化,其表面状态叫做钝态。比如铁在稀硝酸中发生强烈溶解,其溶解速度随硝酸浓度增加而增大。但当硝酸浓度超过某一数值(一般为 $30\%\sim 40\%$),铁的溶解速度急剧下降,即铁表面转变为钝态。能使金属表面转变为钝态的介质一般是氧化性物质,如氧、浓硫酸、浓硝酸、重铬酸盐、硝酸盐等。不同金属的钝化能力有很大的差异。

活化是与钝化相反的过程，即消除金属表面的钝化状态，提高金属表面的化学活性。在对金属表面进行强化处理之前，必须进行活化处理，以增加表面活性，提高反应能力。使金属表面活化的方法包括以下两种。

- ① 表面净化 如用氢气还原、机械抛光、喷砂处理、酸洗等方法除去金属表面的氧化膜，用加热或抽真空的方法减少金属表面吸附。
- ② 增加金属表面的化学活性区 如用机械方法（喷砂等）使金属表面上的各种晶体缺陷增加，化学活性区增多；用离子轰击的方法可得到更好的活化效果。

1.1.6 表面的磨损失效

磨损是指两个相对运动相互接触的物体，由于摩擦作用使两个物体的表面层物质不断损耗或产生残余变形的现象。磨损破坏是一种可以观察到的、渐发性的破坏形式。

1.1.6.1 磨损过程

磨损过程比较复杂，它与摩擦副的材料、表面状态、相对运动速度、载荷性质及大小等因素均有密切关系。一般说来，摩擦必然带来磨损。在摩擦力及热的作用下，磨损过程通常分为下列三个阶段，如图 1-2 所示。

oa 阶段称为跑和阶段，其特点是磨损量随时间增加而增大，磨损速度较快。*ab* 阶段称为稳定磨损阶段，其特点是磨损量与时间成正比关系。*b* 点以后阶段为急剧磨损阶段，这是由于摩擦产生的间隙使接触表面的温度、组织发生变化，引起磨损速度加快。此时机体会出现大的震动噪声，机械效率降低，精度下降，甚至遭到破坏。

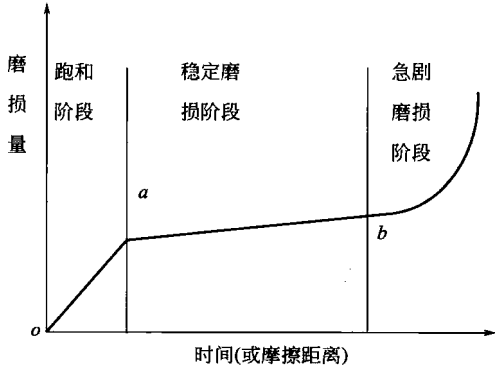


图 1-2 典型的磨损过程

1.1.6.2 常见的磨损种类

(1) 磨粒磨损

磨粒磨损是由外界硬质颗粒或硬表面的微峰在摩擦副对偶表面相对运动过程中引起表面擦伤与表面材料脱落的现象，称为磨粒磨损。其特征是在摩擦副对偶表面沿滑动方向形成划痕。在所有磨损总量中，50%是属于这种磨损形式，这是磨损的主要类型。

(2) 黏着磨损

黏着磨损是指在两个相对运动的物体直接接触中，由于接触应力很高而引起塑性变形，导致物体的接触部位温度升高，并发生黏着、焊合现象而产生的磨损。

(3) 疲劳磨损

金属之间的接触表面，在应力反复长期作用下，其表面或表面层的薄弱环节萌生疲劳裂纹，并逐步扩展，最后导致小片金属剥落，称为疲劳磨损。疲劳磨损可分为两类。

第一类属于非扩展性疲劳磨损。在刚开始时，由于接触点很小，单位面积上的压力增大，可能产生痘状剥落（麻点剥落）。随着接触面积的扩大，单位面积上的压力降低，小麻点可能停止扩大。一般对于塑性好的表面，由于加工硬化等原因，使小麻点不能扩展。第二类属于扩展性疲劳磨损。由于接触面上的麻点在应力作用下继续扩展，发展成为剥落坑而失效。

(4) 腐蚀磨损

金属在腐蚀环境中产生的一种磨损。材料的摩擦表面同时产生腐蚀和磨损两个过程，其危害性很大。

1.1.7 表面的疲劳失效

1.1.7.1 疲劳失效

承受重复应力或交变应力的金属材料，尽管应力值远小于其屈服强度，也会发生突然断裂，这种现象称为疲劳失效。

大小及方向随时间而改变的应力称为疲劳应力，其应力幅值不变的称为等幅疲劳应力，其应力幅值可变的称为变幅疲劳应力。按材料疲劳断裂前应力循环周次的多少，可将疲劳分为以下两种。

(1) 高周疲劳

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

(2) 低周疲劳

承受的最大疲劳应力接近或者高于材料的屈服强度，每一循环有少量变形，断裂前经历的循环周次少， $N_f < 10^4 \sim 10^5$ ，就会出现疲劳断裂。其寿命的主要控制因素是应变幅值的大小。低周疲劳寿命主要取决于材料的塑性，所以在满足强度的前提下应选用塑性较高的材料；高周疲劳则相反。

1.1.7.2 疲劳裂纹的萌生与扩展

(1) 裂纹的萌生

裂纹的策源地（裂纹源）一般产生在晶界、相界以及材料中的缺陷等部位。从微观上看，当显微裂纹的尺寸达到 $1 \times 10^{-3} \sim 2.5 \times 10^{-2} \text{ mm}$ 时，一般认为是裂纹的萌生阶段。但工程上常用裂纹尺寸达到 $0.05 \sim 0.08 \text{ mm}$ 时才认为是裂纹的萌生阶段。这个阶段的寿命约占总寿命的 $10\% \sim 80\%$ 不等。

(2) 裂纹的扩展

裂纹的扩展是决定材料疲劳寿命的关键阶段。产生的裂纹在交变应力作用下是否扩展，扩展的速度是快还是慢，是研究疲劳失效需要解决的问题。疲劳裂纹的扩展过程如图 1-3 所示可分为两个阶段。

裂纹扩展的第 I 阶段，其扩展方向与最大应力成 45° 角。显然第一阶段扩展主要受剪切应力的作用，称为剪切型开裂。

裂纹扩展的第 II 阶段，其扩展方向与外部拉应力方向垂直，称为张开型开裂。

第 I 阶段疲劳裂纹的扩展速度很慢，扩展的距离很短，其断口微观特征依材料不同而有区别。而第 II 阶段疲劳裂纹扩展的断口微观特征是疲劳辉纹的存在，它是由一条条平行的条纹组成。一般来说，铝合金疲劳断口上的疲劳辉纹明显，而灰铸铁、铸钢及高强度钢在疲劳断裂时，这种疲劳辉纹不明显。

疲劳辉纹有塑性辉纹、脆性辉纹等几种。塑性辉纹主要以韧性方式扩展，每一次载荷循环使裂纹尖端的周围发生强烈的塑性变形。在电子显微镜下可以看到疲劳断口上的条带。而脆性辉纹的主要特点在于它的扩展不是塑性变形而是解理断裂，在断口呈现河流花样。

疲劳辉纹是用来判断断裂是否是由于疲劳造成的重要的微观特征之一，可以依据辉纹间距近似估计断裂前的应力循环次数。

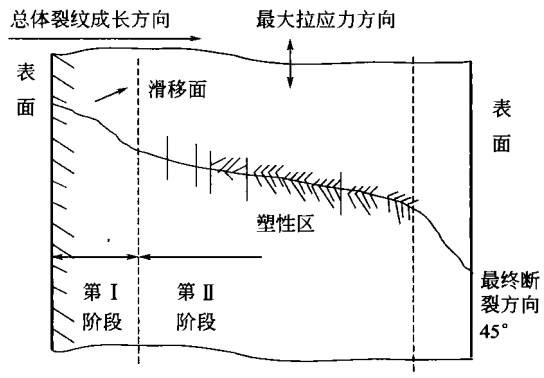


图 1-3 形变铝合金疲劳断口裂纹扩展示意

1.1.7.3 影响疲劳极限的因素

(1) 工作条件

① 工作应力的频率 当交变应力的频率高于 170 次/s 时,随着频率的增加,疲劳极限也增加;当频率在 50~180 次/s 范围内时,可以认为频率对疲劳极限影响不大;当频率低于 1 次/s 时,疲劳极限降低。

② 使用温度 使用温度升高,一般来说疲劳极限下降。

③ 介质 当材料处于腐蚀介质环境,疲劳极限降低(腐蚀疲劳)。

(2) 表面状态及尺寸效应

从疲劳断裂的过程可以看出,疲劳裂纹常常产生在表面上。因此,零件的表面状态对疲劳影响很大。表面加工质量、表面粗糙度、表面损伤都会影响疲劳极限值。同时实验证实,随着尺寸增大,疲劳极限下降。

(3) 材料的本质

材料的成分、组织、缺陷等对疲劳极限有影响。钢中的含碳量增加,疲劳极限提高,因为钢的硬度增加,但硬度过高反而使疲劳极限下降。合金元素是通过提高钢的淬透性来提高疲劳极限的。钢中的不同组织类型有不同的疲劳极限。晶粒愈细小,疲劳极限愈高。组织缺陷、夹杂物、第二相质点往往是裂纹萌生发源地,使疲劳极限降低。

(4) 残余应力

零件表层的残余压应力使疲劳极限明显提高,而残余拉应力则相反。

1.1.8 表面的腐蚀失效

1.1.8.1 金属腐蚀

金属材料由于与环境介质发生相互作用而失去本来的性能,叫做腐蚀。腐蚀总是从金属与介质的接触面(暴露表面)开始,然后向内部深入。金属腐蚀既与环境条件密切相关,又受金属材料方面各种因素的影响,包括金属材料的种类、成分、组织结构、热处理状态、应力和形变、金属表面状态等。

腐蚀破坏的后果包括两个方面:一方面金属发生腐蚀,转变为腐蚀产物,如可溶性离子、不溶性固体产物等,这就造成了金属的损失,即金属的重量减少,设备的壁厚减薄,使设备能承受的负荷降低;另一方面,腐蚀使腐蚀部位造成缺陷和损伤,使材料的性能劣化,如强度降低、脆性增大等。

1.1.8.2 腐蚀的类型

按照腐蚀环境,可将腐蚀分为大气腐蚀、海水腐蚀、土壤腐蚀、酸性介质腐蚀、碱性介质腐蚀、高温气体腐蚀、液态金属腐蚀等。

按照分布特征,可将腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。全面腐蚀指腐蚀破坏发生在金属的整个暴露表面,如果腐蚀破坏程度是均匀的,则称为均匀腐蚀。局部腐蚀是指腐蚀破坏主要发生在金属暴露表面的局部区域,或者局部区域的腐蚀程度比其他表面要大得多。特别是一些典型的局部腐蚀,金属大部分表面的腐蚀很轻微,而局部狭窄区域的腐蚀速度很大。

局部腐蚀又有很多类型,如晶间腐蚀、孔蚀、缝隙腐蚀、应力腐蚀、选择性腐蚀等。具有优良耐均匀腐蚀性能的一些金属材料,比如不锈钢表面上发生的孔蚀、缝隙腐蚀和应力腐蚀破裂,是典型的局部腐蚀,对材料的危害非常大,是造成这些材料腐蚀失效的主要原因。

按照腐蚀的机理,可将腐蚀分为电化学腐蚀、化学腐蚀、物理腐蚀等。电化学腐蚀是金属在电解质溶液(包括薄液膜)中发生的腐蚀,它是通过在金属-溶液界面上形成腐蚀原电