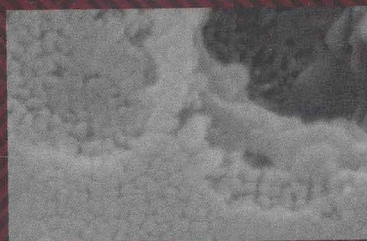
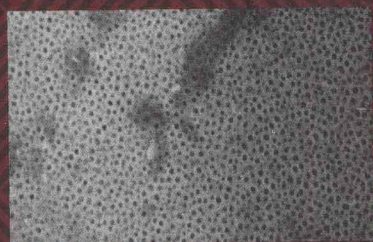


# 表面及特种表面加工

BIAOMIAN JI TEZHONG BIAOMIAN JIAGONG

冯拉俊 沈文宁 编著

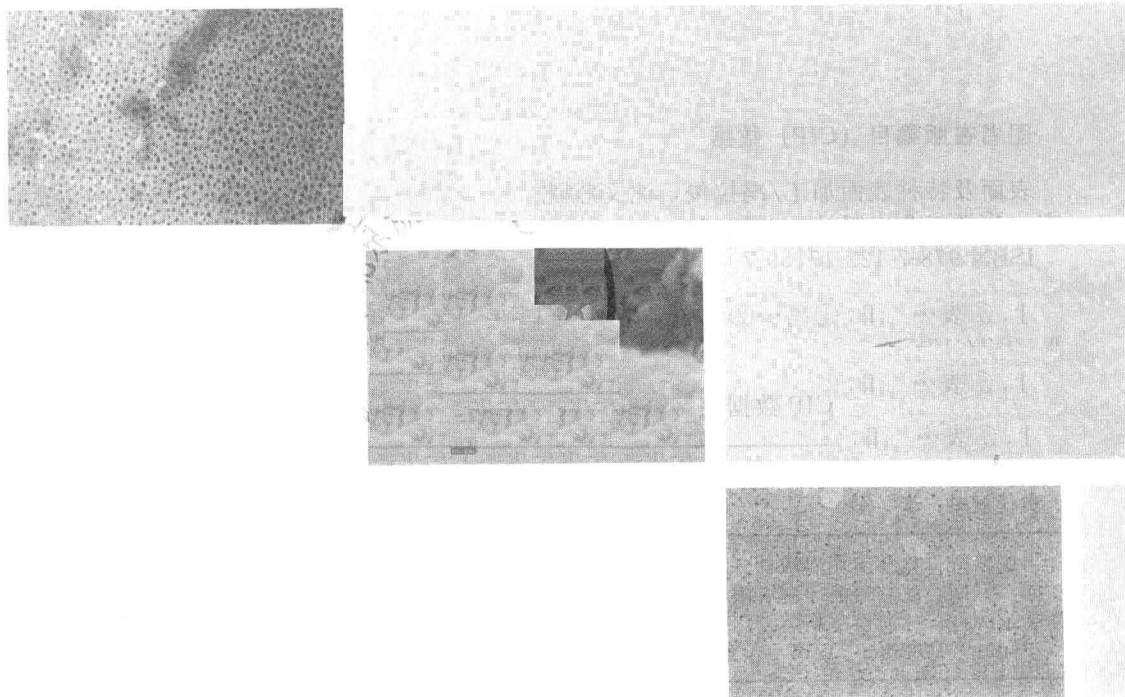


化学工业出版社

# 表面及特种表面加工

BIAOMIAN JI TEZHONG BIAOMIAN JIAGONG

冯拉俊 沈文宁 编著



化学工业出版社

本书系统地阐述了表面工程技术的基础理论,各种实用表面工程技术的基本原理、特点、工艺和应用,以及表面分析和检测技术的内容与方法。阐述了表面工程基础、电镀技术及特种电镀加工、表面化学处理技术、热喷涂及其喷涂加工技术、表面沉积技术、金属电化学加工和表面形变强化等基本理论,特别是对纳米复合电镀,铬的电刷镀,化学表面处理中的合金比控制,热喷涂制备纳米粉末、梯度涂层、非晶涂层及惰性气体对电弧喷涂氧化的影响,磁控溅射的原理、设备和闭合场非平衡磁控溅射离子镀技术,电化学氧化的环保型封孔剂制备及封孔机理,微弧氧化表面颜色控制和有色金属的环保型抛光机理及环保型抛光液等表面工程技术的发展趋势和最新成果进行了重点论述,对表面工程技术的发展趋势和最新成果进行了必要说明。

本书涉及多学科领域,内容丰富,知识面广,既可作为高等院校相关专业的本科生和研究生的教材,又可供从事表面工程技术研究与应用的科研人员、工程技术人员参考。

## 图书在版编目(CIP)数据

表面及特种表面加工/冯拉俊,沈文宁编著. —北京:化学工业出版社,2013.6  
ISBN 978-7-122-17159-7

I. ①表… II. ①冯…②沈… III. ①金属表面处理  
IV. ①TG17

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第085816号

---

责任编辑:吴昊 仇志刚  
责任校对:李军

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)  
印刷:北京云浩印刷有限责任公司  
装订:三河市宇新装订厂  
787mm×1092mm 1/16 印张18 $\frac{3}{4}$  字数490千字 2013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:48.00元

版权所有 违者必究



# 前言

---

随着科学技术的发展, 不仅对材料基体的性能不断提出新的要求, 也对材料的表面性能提出了更高的要求, 这使得传统的材料加工工艺难以达到和实现, 这也推动了近年来表面工程成为新材料研发的热门课题。根据近几十年的研究发现, 普通的电镀、涂装、金属材料热处理等已不能满足现代技术的要求, 特种表面加工对传统石油化工设备、机械、电子等产品的升级换代起着决定性的作用。例如我国的炼油设备大多数是不耐酸、 $S^{2-}$  腐蚀的, 随着原油的国际化 and 我国低硫油开发的枯竭, 现在进口原油和我国部分地方开采的原油中的  $S^{2-}$  含量较高, 可达到 3%, 甚至更高, 属高硫原油。高硫原油对我国现有的炼油设备腐蚀极其严重, 轻者每年腐蚀 0.2mm, 重者达 2mm 左右, 若要对现有的炼油设备进行表面处理, 普通的表面涂装技术已无法实现。对于每年有 1000 多万辆生产能力的汽车行业, 铝制活塞有重量轻的优势, 但防止活塞工作室顶部烧蚀, 使活塞与缸体间耐磨性好、不划伤、不漏气等已成为铝制活塞使用的瓶颈。在电子行业, 要求在钢板上钻 1mm 以下的微孔, 若微钻材料较硬, 容易使钻杆脆断, 钻杆太软, 又不能加工, 既要使钻杆保持良好的韧性, 又要保证钻杆的硬度, 就必须对微钻杆材料的表面进行特殊的处理。类似这些特种表面加工在航天、机械、石油、电子、轻工、军工产品中都有应用。根据以上实际和材料科学与工程学科发展以及研究生教育之需要, 笔者将近几年来特种表面制备的研究成果进行总结整理, 特别是在传统的表面工程理论的基础上, 补充了近年来最新的研究成果。例如, 在基础理论部分增加了表面厚度的叙述, 用表面厚度概念分析了纳米材料有较高活性的原因; 在电镀加工中, 特别增加了纳米复合镀, 电刷镀铬内容; 在热喷涂中增加了热喷涂梯度涂层, 热喷涂制备纳米材料, 惰性气体雾化的内容; 在化学表面处理一章增加了不锈钢表面清洗; 在电化学表面处理中增加了环保型封孔剂, 微弧氧化黑色膜等内容。这些内容在其他的表面工程教程里是很少有的, 本书可满足本科生、研究生教学使用, 也可以作为表面制备技术人员的参考资料。

由于特种表面制备没有一个确定的定义, 本书主要从近几年研究比较热门的化学镀、合金电镀、复合镀、热喷涂、电化学氧化与微弧氧化、磁控溅射、功能薄膜等几方面进行编写。内容涉及化学、冶金、材料、机械、电化学、等离子体技术和腐蚀与防护等知识, 而限于作者的知识水平, 书中疏漏与不当之处, 敬请读者批评指正。

在本书编写过程中, 雷阿利教授对编写的内容提出了很多建议, 并进行了审定, 李光照、王官充绘制了书中的插图, 本书得到了国家自然科学基金 (51174160), 陕西省重点实验室项目 (2011HBSZS011) 的资助, 这里一并表示感谢!

编者  
于 2012 年冬

# 目 录

|            |                    |           |
|------------|--------------------|-----------|
| <b>第一章</b> | <b>表面工程基础</b>      | <b>1</b>  |
| 第一节        | 表面热力学基础            | 1         |
| 一、         | 物理界面               | 1         |
| 二、         | 表面自由能              | 2         |
| 三、         | 表面厚度               | 3         |
| 四、         | 表面热力学函数            | 6         |
| 五、         | 金属的力学性能与表面自由能      | 10        |
| 第二节        | 二维晶体结构及表面缺陷        | 12        |
| 一、         | 二维布拉菲晶格            | 12        |
| 二、         | 二维晶列指数             | 12        |
| 三、         | TLK 模型（表面台阶结构）     | 13        |
| 四、         | 表面结构中的晶格缺陷         | 14        |
| 五、         | 固体表面的粗糙性           | 20        |
|            | 六、固体表面的多孔性         | 21        |
| 第三节        | 固体表面的吸附            | 22        |
| 一、         | 物理吸附与化学吸附的区别       | 22        |
| 二、         | 活化吸附理论             | 23        |
| 三、         | 分子在表面上的滞留时间        | 25        |
| 第四节        | 金属表面的钝化及活化         | 27        |
| 一、         | 金属表面钝化现象           | 27        |
| 二、         | 钝化理论               | 27        |
| 三、         | 金属表面的活化            | 28        |
| 第五节        | 荷能粒子和固体表面的交互作用     | 28        |
|            | 参考文献               | 30        |
| <b>第二章</b> | <b>电镀技术及特种电镀加工</b> | <b>32</b> |
| 第一节        | 电镀的电化学原理           | 32        |
| 一、         | 电镀的基本概念            | 32        |
| 二、         | 电镀过程中的计算           | 33        |
| 第二节        | 电镀基本理论             | 35        |
| 一、         | 金属电沉积              | 35        |
| 二、         | 电结晶过程中的晶体生长        | 37        |
| 三、         | 电流在阴极上的分布          | 38        |
| 四、         | 金属在阴极表面上的分布        | 44        |
| 第三节        | 普通电镀               | 45        |
| 一、         | 镀铬层的性质和用途          | 45        |
| 二、         | 镀铬溶液的种类            | 46        |
| 三、         | 防护装饰性镀铬            | 47        |
| 四、         | 镀耐磨铬               | 49        |
| 五、         | 镀松孔铬               | 49        |
| 六、         | 镀黑铬                | 50        |
| 七、         | 镀铬、镍添加剂的发展         | 50        |
| 第四节        | 合金电镀层加工            | 54        |
|            | 一、概述               | 54        |
|            | 二、镀铜锡合金（青铜）        | 55        |
| 第五节        | 复合电镀               | 57        |
| 一、         | 复合电镀的沉积机理          | 57        |
| 二、         | 复合电镀的条件            | 58        |
| 三、         | 复合镀层的分类及应用         | 59        |
| 第六节        | 非金属电镀              | 62        |
| 一、         | 概述                 | 62        |
| 二、         | 非金属表面金属化           | 63        |
| 三、         | 塑料电镀               | 63        |
| 四、         | 玻璃和陶瓷电镀            | 64        |
| 第七节        | 电刷镀                | 65        |
| 一、         | 概述                 | 65        |
| 二、         | 刷镀的原理与特点           | 65        |
| 三、         | 刷镀电源               | 66        |
| 四、         | 刷镀溶液               | 66        |
| 五、         | 刷镀工艺简介             | 67        |

第八节 电刷镀铬及其加工 ..... 67

一、刷镀铬基本原理 ..... 67

二、阴阳极相对运动影响分析 ..... 70

三、刷镀铬加工的镀液配方及工艺 ..... 73

参考文献 ..... 74

第三章 表面化学处理技术 75

第一节 化学表面清洗 ..... 75

一、脱脂 ..... 75

二、表面除锈 ..... 77

三、不锈钢表面清洗 ..... 79

四、除垢 ..... 79

五、化学浸蚀 ..... 80

六、中和 ..... 82

七、表面调整 ..... 82

第二节 化学 Ni-P 镀 ..... 83

一、化学镀原理 ..... 84

二、化学镀的特点 ..... 84

三、化学镀的热力学和动力学 ..... 85

四、化学镀镍溶液组分影响 ..... 86

五、化学镀工艺及镀层形貌 ..... 90

六、化学镀 Ni-P 的研究概况 ..... 91

第三节 化学转化膜技术 ..... 93

一、概述 ..... 93

二、化学转化膜的基本原理 ..... 95

三、化学氧化处理 ..... 96

四、磷化处理 ..... 102

五、铬酸盐的钝化处理 ..... 108

六、草酸盐转化膜 ..... 111

参考文献 ..... 114

第四章 热喷涂及其喷涂加工技术 115

第一节 热喷涂技术基础 ..... 115

一、热喷涂技术定义 ..... 115

二、热喷涂技术的分类和特点 ..... 115

三、热喷涂技术的原理 ..... 116

四、涂层结构 ..... 117

五、涂层与基体结合机理 ..... 118

六、基体表面预处理 ..... 119

第二节 火焰热喷涂 ..... 121

一、火焰喷涂的原理与特点 ..... 121

二、火焰喷涂设备 ..... 123

三、火焰喷涂工艺 ..... 125

四、火焰喷涂常见的问题及预防措施 ..... 126

第三节 电弧喷涂 ..... 127

一、电弧喷涂的原理与特点 ..... 127

二、电弧喷涂设备 ..... 128

三、电弧喷涂工艺 ..... 129

四、易氧化材料的电弧喷涂技术 ..... 130

第四节 等离子喷涂技术 ..... 134

一、等离子喷涂的原理与特点 ..... 134

二、大气等离子喷涂设备 ..... 135

三、大气等离子喷涂常见的问题 ..... 137

四、不同等离子喷涂技术简介 ..... 137

第五节 喷焊技术及加工 ..... 139

一、氧-乙炔火焰喷焊 ..... 139

二、等离子喷焊 ..... 141

三、感应重熔 ..... 144

四、激光熔覆技术 ..... 145

五、热喷焊加工中常见的问题 ..... 147

第六节 热喷涂材料 ..... 148

一、热喷涂材料分类和要求 ..... 148

二、纯金属及其合金喷涂材料 ..... 148

三、自熔性合金材料 ..... 153

四、热喷涂用陶瓷材料 ..... 157

五、热喷涂用复合材料 ..... 160

第七节 塑料粉末喷涂技术 ..... 162

一、塑料静电喷涂的特点 ..... 162

二、塑料静电喷涂的基本原理 ..... 163

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 三、静电喷涂工艺流程 .....    | 165 |
| 四、几种常见的塑料喷涂方法 ..... | 166 |
| 五、塑料喷涂粉末 .....      | 168 |
| 第八节 热喷涂技术的发展 .....  | 170 |
| 一、热喷涂制备纳米粉末 .....   | 170 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 二、热喷涂制备非晶材料 .....              | 172 |
| 三、热喷涂制备梯度涂层 .....              | 175 |
| 四、在线控制系统进行涂层制备基础<br>理论研究 ..... | 178 |
| 参考文献 .....                     | 179 |

## 第五章 表面沉积加工技术 181

|                               |     |
|-------------------------------|-----|
| 第一节 表面沉积技术基础 .....            | 181 |
| 一、表面沉积分类及特点 .....             | 181 |
| 二、表面沉积加工的物理基础 .....           | 182 |
| 三、表面沉积层的组织结构 .....            | 183 |
| 第二节 物理气相沉积技术 .....            | 184 |
| 一、物理气相沉积的基本原理、特点<br>及分类 ..... | 184 |
| 二、真空蒸发沉积镀膜技术 .....            | 186 |
| 三、溅射沉积技术 .....                | 190 |
| 四、离子镀技术 .....                 | 198 |
| 五、闭合场非平衡磁控溅射离子镀<br>技术 .....   | 204 |

|                            |     |
|----------------------------|-----|
| 第三节 化学气相沉积技术 .....         | 208 |
| 一、化学气相沉积技术的分类和<br>特点 ..... | 209 |
| 二、化学气相沉积的原理 .....          | 209 |
| 三、影响化学气相沉积层质量的<br>因素 ..... | 210 |
| 四、化学气相沉积装置 .....           | 210 |
| 五、特种化学气相沉积方法 .....         | 211 |
| 第四节 等离子化学气相沉积 .....        | 212 |
| 一、等离子化学气相沉积原理 .....        | 213 |
| 二、PECVD 沉积装置 .....         | 214 |
| 参考文献 .....                 | 216 |

## 第六章 金属电化学加工 218

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第一节 阳极氧化加工技术 .....   | 219 |
| 一、铝的阳极氧化原理 .....     | 219 |
| 二、铝及其合金的阳极氧化工艺 ..... | 223 |
| 三、阳极氧化膜的染色 .....     | 229 |
| 四、氧化膜的封闭与退除 .....    | 232 |
| 第二节 微弧氧化加工技术 .....   | 234 |
| 一、微弧氧化原理 .....       | 235 |
| 二、微弧氧化的基本设备 .....    | 237 |
| 三、微弧氧化工艺 .....       | 238 |
| 四、几种典型的微弧氧化加工 .....  | 242 |

|                                |     |
|--------------------------------|-----|
| 第三节 电化学抛光 .....                | 244 |
| 一、电化学抛光的定义及特点 .....            | 244 |
| 二、电化学抛光原理 .....                | 245 |
| 三、影响电化学抛光效果的因素 .....           | 248 |
| 四、电化学抛光工艺及设备 .....             | 250 |
| 五、铜和铝材料表面的环保型电化学<br>抛光加工 ..... | 253 |
| 六、电化学抛光技术的研究进展 .....           | 254 |
| 参考文献 .....                     | 256 |

## 第七章 表面形变强化技术 258

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第一节 表面形变强化概述 .....   | 258 |
| 第二节 表面形变强化原理 .....   | 259 |
| 一、表面形变强化层的组织结构 ..... | 259 |
| 二、形变强化对表面形貌的影响 ..... | 261 |
| 三、形变强化层内宏观残余应力对      |     |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 材料疲劳性能的影响 .....                   | 261 |
| 四、零件表层的残余压应力的热稳<br>定性 .....       | 265 |
| 五、零件表层的残余压应力在交变<br>载荷作用下的变化 ..... | 265 |

|                             |     |                        |     |
|-----------------------------|-----|------------------------|-----|
| <b>第三节 喷丸强化技术</b> .....     | 266 | 四、滚压和孔挤压强化技术的应用        | 285 |
| 一、喷丸强化原理 .....              | 266 | <b>第五节 机械镀技术</b> ..... | 286 |
| 二、喷丸强化设备及弹丸材料 .....         | 267 | 一、机械镀技术的分类及特点 .....    | 287 |
| 三、喷丸工艺及其质量控制 .....          | 273 | 二、机械镀层形成原理 .....       | 287 |
| 四、喷丸强化技术的应用 .....           | 277 | 三、机械镀用设备 .....         | 289 |
| <b>第四节 滚压和孔挤压强化技术</b> ..... | 280 | 四、机械镀工艺 .....          | 290 |
| 一、滚压和孔挤压强化原理 .....          | 281 | 五、机械镀加工常见的问题及处理        |     |
| 二、滚压和孔挤压强化设备 .....          | 282 | 方法 .....               | 291 |
| 三、滚压和孔挤压强化的影响因素 .....       | 284 | <b>参考文献</b> .....      | 291 |



# 第一章

## 表面工程基础

什么是表面？表面有厚度吗？表面性能与材料性能有差别吗？材料的表面改性能提高力学性能吗？如何制备清洁表面？这些问题是本章要回答的问题。本章通过对这一类问题的解答，建立起表面工程的基本概念，为后续的材料表面改性及特种表面的加工奠定基础。

### 第一节 表面热力学基础

热力学方法是研究表面问题的重要工具，本节重点学习热力学的基本概念及规律。鉴于热力学方法的普遍适用性及为后续的表面改性、表面加工提供基础，本节仅讨论纯液体表面的部分性质和固体表面的部分表面热力学性质。

#### 一、物理界面

从晶体几何学的观点看，界面是三维晶体周期性排列从一种规律转变为另一种规律的几何界面。在物理学中，考虑到原子势场的转变只能在一定的空间内完成，因而将界面定义为两个块体之间的过渡区。在过渡区以外原子排列和体内的差别小于  $0.01\text{mm}$ ，可以忽略不计。因此，物理界面是不同于两块体相的第三相。

通常把凝聚相和气相之间的分界面称为表面，把凝聚相之间的分界面称为界面。又可细分为不同凝聚相之间的分界面称为相界面，同一相的晶体之间的分界面称为晶粒间界，简称晶界。晶粒度小到微米级以下的晶粒，称为微晶；小到  $1\text{nm}$  数量级时则远程有序消失，物质属于非晶态。

从表面物理的角度，对界面提出了几个简化概念。

##### 1. 理想表面

理想表面是在无限晶体中插进一个平面后将其分成两部分所形成的。在这个过程中，除了对晶体附加的一组边界条件外，系统不发生任何变化，即在半无限晶体中原子位置和电子密度都和原来的无限晶体一样。显然，这种理想表面是不存在的。

##### 2. 清洁表面

清洁表面是相对于受环境气氛污染的表面而言的，表面有吸附物，其吸附物的表面浓度，应低于单分子覆盖层的百分之几。清洁表面只能用特殊的方法，例如，高温热处理、离子轰击加退火、真空解离、真空沉积、场致蒸发等才能得到，同时，它还必须保持在  $133 \times 10^{-3}\text{MPa}$  的超高真空下。清洁表面是不能靠化学清洁的方法来制备的，例如酸洗，丙酮擦洗等。

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、偏析和吸附（如图 1-1 所示）。所谓弛豫就是表面附近的点阵常数发生明显的变化，这通常发生在离子晶体中，特别是正负离子半径差别较大的情况下。所谓重构就是表面原子重新排列，形成不同于体内的晶面。至于偏析，则是指化学组分在表面区的变化。这里，要注

意区别偏析和析出，虽然这两种情况都是化学组分在界面区的变化，但前者结构不变化，而后者则伴随有新相的形成。

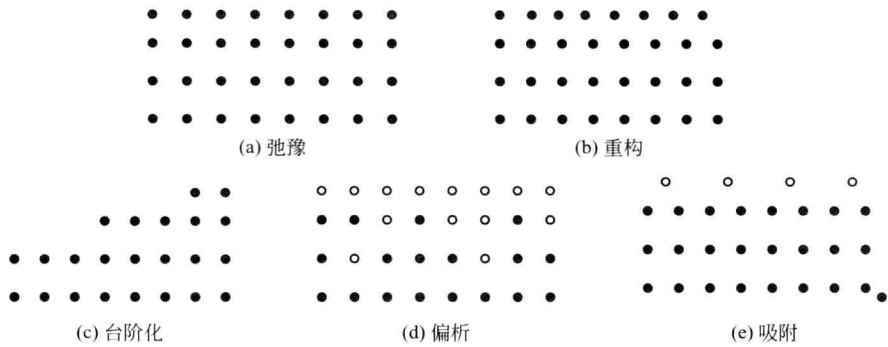


图 1-1 固体材料表面上的结构变化和成分变化

通过上面的分析可知，理想表面是不存在的，清洁表面是难以得到的，即使制备了清洁表面，也是难以保存的。

### 3. 吸附表面

外来原子在固体表面构成吸附层。如果吸附作用由范德华力引起，则此吸附称为物理吸附，其特点是吸附热低，约为  $4.2\text{kJ/mol}$ ，一般在较低温度下才可能发生，无激活能，对物质无选择性。如果吸附作用由表面化学键引起，则该吸附称为化学吸附，其特点是吸附热较高，通常  $21\sim 42\text{kJ/mol}$ ，有激活能，对不同物质有选择性。

吸附原子可以形成无序的和有序的覆盖层。覆盖层可以具有和基底相同的结构，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。覆盖层结构中也存在缺陷，如空位、杂质原子为点缺陷、原子台阶或畴边界为线缺陷。覆盖层的结构随温度变化而发生变化。

## 二、表面自由能

表面自由能是很抽象的概念。对于固体表面，由于化学键与金属键的作用力较强，往往使分子间的相对位移受到限制，物质失去流动性。在讨论固体自由能时不直观，因此以液体表面来讨论表面自由能，在此基础上进一步理解固体表面自由能。液体表面自由能存在表面张力，Laplace 指出，表面张力取决于两个事实：①分子在一定距离内有相互作用；②气相分子的密度显著小于液相的密度。一个世纪以来，表面张力和表面自由能的研究虽有了长足的进步，但这两个论点仍不失其基础意义。图 1-2 示出了处于液体内部和表面分子受到的不同分子间作用力。

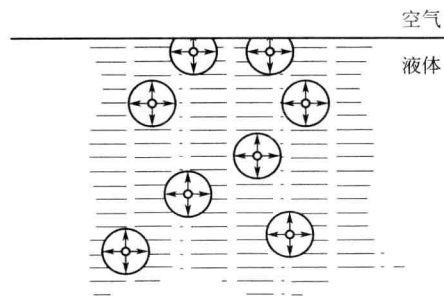


图 1-2 分子在液体表面和内部受力示意

处于液体内部的分子，由于分子间作用力只在较短的距离内起作用，四周分子对它的作用力是等同的，合力为零，故分子在液体内部运动无需做功。处于液体表面的分子则不同，由于气相分子密度远小于液相的分子密度，表面分子所受到的引力不完全对称，合力指向液体内部，所以，能从内部移至表面的分子必须具有较高的能量，以克服此力的作用。显然，同量液体中处于表面的分子越多，体系的能量就越高。增加液体表面积必然增加处于表面的分子数，体

系能量亦相应增加。此能量增量来自外界对体系所做的有用功,故称为表面自由能。由此可见,表面自由能即构成单位面积液体表面的分子比处于液体内部时高出的自由能值。

随物质组成及状态不同,产生表面自由能与表面张力的作用力本质也不同,其中有化学的,也有物理的。各种作用力中化学键与金属键的强度较大,往往使分子间的相对位移也受到限制,物质失去流动性而处于固态。这些键常对固体表面能作出贡献,使表面能也相应地较高,一般在几百到一千多毫牛/米的范围。对于常见液体,主要是物理的相互作用,即范德华力;少数有金属键的作用,如汞及金属在汞溶液中的情形;另一部分液体,如水、醇等缔合液体,氢键对它们的表面张力和表面自由能有重要贡献,使缔合液体的表面自由能比一般液体的高。

### 三、表面厚度

数学上讲表面是没有厚度的。从表面工程的意义来讲,表面是有厚度的,而且厚度是表面工程的一个重要指标。

#### 1. 热力学表面相

一般热力学讨论中往往忽略体系表面部分的特殊贡献,因为它在体系中所占比例很小。对于表面高度发展的体系(如胶体分散系数、薄膜等)或只在表面上发生的现象(如吸附等)则不可如此。这时必须考虑表面对广度数量  $y$  的贡献。 $y$  通常写作表面和内部两部分之和,即

$$y = y^b + y^s \quad (1-1)$$

上标  $s$  和  $b$  分别指示表面的和内部的。随着划分表面与内部的方法不同,  $y^s$  和  $y^b$  的意义和数值亦不同。惯用的划分表面和内部的方法有两种:界(表)面相法和相界面法。

(1) 界面相法 相与相之间的物理边界并不是截然的,总有或大或小的过渡区。这个性质不均匀的过渡区被称为界面相(或表面相)。于是整个体系由两个体相  $\alpha$ ,  $\beta$  和一个界面相  $s$  组成[如图 1-3 中(a)所示],式(1-1)变为

$$y = y^\alpha + y^\beta + y^s \quad (1-2)$$

$$y = n^\alpha \bar{y}^\alpha + n^\beta \bar{y}^\beta + y^s \quad (1-3)$$

其中  $n^\alpha$  和  $n^\beta$  分别为相应各相中物质的摩尔数; $\bar{y}^\alpha$ ,  $\bar{y}^\beta$  则为相应相中广度数量  $y$  的摩尔平均值。

(2) 相界面法(Gibbs 表面) Gibbs 采用了另一种巧妙的办法来划分表面部分,即在两体相间的过渡区域选定  $SS'$  面作为两体相的分界面  $\sigma$ , 并设  $\alpha$  相性质直到  $SS'$  都是均匀的,  $\beta$  相性质也直到  $SS'$  面都是均匀的。体系的广度性质  $y$  有下列关系

$$y = y^\alpha + y^\beta + y^\sigma \quad (1-4)$$

显然,  $y^\alpha$ 、 $y^\beta$ 、 $y^\sigma$  皆因  $SS'$  面的位置而异。故必须有一个统一的划面方法。Gibbs 划面法是按使其中一个组分的实际含量与所划出的  $\alpha$ ,  $\beta$  两相含量的总和相同来划定  $SS'$  的位置。图 1-3 中(b)和(c)示意出这种划面方法。此法用于一组分体系就是使划定的  $\alpha$  相和  $\beta$  相中物质的总量与实际体系中的量相同。图 1-3 中(c)示意出体系密度随高度之分布实线,曲线与坐标轴所包围的面积代表体系中物质的量。因此, Gibbs 表面  $SS'$  应位于使面积  $A'CS'$  与  $S'DB'$  相等之处。Gibbs 表面是假想的几何分界面,它没有厚度和体积,对于一组分体系,没有归属于它的物质量,故

$$V = V^\alpha + V^\beta, V^\sigma = 0 \quad (1-5)$$

$$n = n^\alpha + n^\beta, n^\sigma = 0 \quad (1-6)$$

由此可见,式(1-4)中的  $y^\sigma$  并非表面上物质所具有的  $y$  量,而是体系因具有表面而额

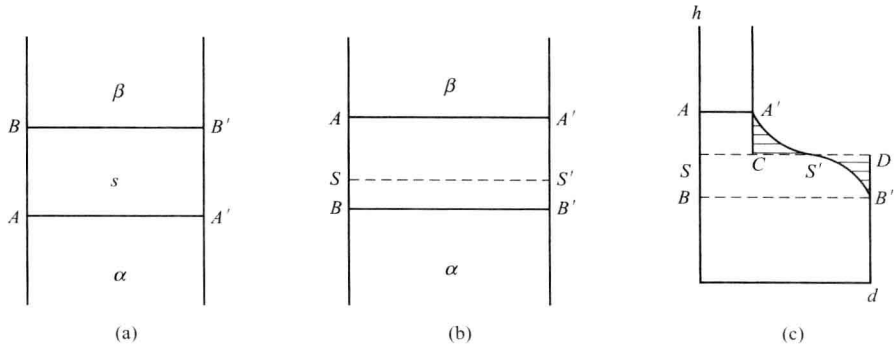


图 1-3 界面相与相界面示意

外具有的  $\gamma$  量，具有过剩量的意义。

2. 表面厚度

通过 Gibbs 相界面法的学习，可以理解表面是有厚度的。表面的厚度就是图 1-3(b) 中的  $AA'-BB'$  两截面之间的厚度，当然这一厚度对于不同的物质、不同的组分是不同的，也是可以求取的。

讨论题：

纳米材料为什么比相同的块体材料有优异的特性？

纳米材料有较大的表面积，由第一节已知能量是高于体相内的能量的。对于纳米粉体材料，材料表面的厚度等于粉体材料的半径，那么粉体材料表面全部属于表面。而块体材料表面是有限的，表面对材料性能的贡献是可以忽略的。这样同一材料，纳米粉体材料性能是材料表面性能的综合。因此，同种材料粉体的性能显然优于块体材料。

表面厚度一般由于研究和使用的环境不同，其厚度是变化的。物理学研究的表面厚度一般为两三个原子的厚度。材料学研究的表面厚度是各种界面作用和过程中所涉及的区域。常见几种材料的表面及厚度有以下几种。

(1) 机械作用的界面 机械作用的界面是固体材料表面受其他固体或流体的机械作用而形成的界面。常见的机械作用有切削、磨削、研磨、抛光、喷丸、变形、磨蚀、磨损等。如图 1-4 所示为抛光金属的表面组织。在距离表面  $1\mu\text{m}$  的范围内，其显微组织有较大的变化。根据研究的需要进一步确定表面的厚度，在  $1\mu\text{m}$  的范围内，材料的组织与基体明显不同。可以说材料的厚度为  $1\sim 2\mu\text{m}$  的范围内，厚度包括了过渡层，也有人确定表面厚度为  $2\mu\text{m}$ 。表面厚度之所以不能确定为统一的厚度，主要取决于研究的对象不同。就表面研究而言，表面组织的不同，又可分为微晶层，塑变层等。

微晶层（或称比尔比层） 比尔比（Beilby）曾指出，经研磨、抛光的金属，在离表面约为  $5\text{nm}$  的区域内，点阵强烈畸变，会形成厚度约  $1\sim 100\text{nm}$  的特殊结构表面层（被称为比尔比层），它具有黏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。通过晶体表面电子衍射证明，这一层是晶粒极微小的微晶层。

塑变层 在比尔比层的下面为塑变层，塑变程度与深度有关，如图 1-5 所示为用 600 号 SiC 砂纸研磨黄铜时，塑变量与深度的关系。

塑变层深度一般可达到  $1\sim 10\mu\text{m}$ ，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组织。

其他变质层 在机械加工中高应力、高温度的作用下还可产生下列变质层。

① 形成孪晶 对非立方结构的金属（如 Zn 等）可产生孪晶。

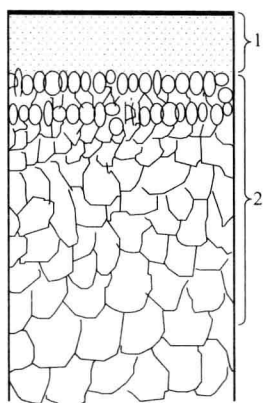


图 1-4 金属表层组织示意  
1—微晶层；2—塑性变形层

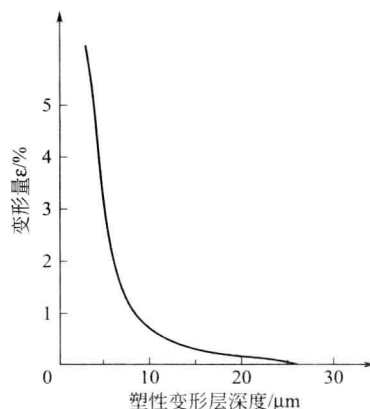


图 1-5 经研磨的黄铜表面  
塑变量与深度的关系

② 相变 具有亚稳定相的合金（如 18-8 不锈钢、 $\beta$  黄铜、钢中的残余奥氏体等）可形成相变层。

③ 再结晶 低熔点金属（Sn、Pb、Zn 等）能形成再结晶层。

此外还可产生失效及表面裂纹等。由以上的分析进一步确定，表面层的厚度由研究对象而决定。同一材料表面，由于研究的内容不同，表面厚度是不同的。

(2) 化学作用界面 由于表面反应、粘连、氧化、腐蚀等化学作用而形成的界面。如图 1-6 所示为不同温度下铁表面氧化层的结构。由图 1-6 可见，在  $570^\circ\text{C}$  以下，Fe 表面氧化时，Fe 的内部没有 FeO 层，而在  $570^\circ\text{C}$  以上，Fe 表面氧化时，Fe 的内部有 FeO 层。

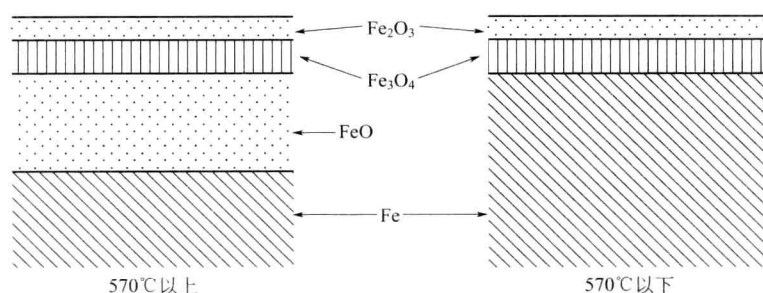


图 1-6 铁表面氧化膜构造

(3) 熔焊界面及厚度 熔焊界面的特点是在固体表面造成熔体相，两者在凝固过程中形成冶金结合。其厚度一般包括焊接的材料，热影响区域。

(4) 固态结合界面及厚度 固态结合界面是指两个固体相直接接触，通过真空、加热、加压、界面扩散和反应等途径所形成的结合界面。厚度为扩散物质的厚度。

(5) 液相和气相沉积界面及厚度 物质以原子尺寸形态从液相或气相析出，在固体表面成核和生长，形成膜层或块体。膜层的厚度为这种材料的表面厚度。根据研究的对象，将物质呈梯度变化的扩散层一般也是划归表面层厚度中。

(6) 凝固共生界面及厚度 凝固共生界面是指两个固相同时从液相中凝固析出，并且共同生长所形成的界面。由于多数材料是多晶多相的，因而这种界面相当普遍。这种析出一般尺寸较小，因此整个析出物确定为一个表面层的厚度。大多数情况下，这种析出物不再确定表面的厚度，而是以粒径的大小来表示更为方便。



(7) 粉末冶金界面及厚度 粉末冶金界面是指通过热压、热锻、热等静压、烧结、热喷涂等粉末工艺, 将粉末材料转变为块体所形成的界面。这种表面层厚度包括过渡层, 即材料的扩散层。对于特殊研究时, 例如研究结合强度时才单独的研究扩散层的厚度。

(8) 粘连界面及厚度 粘连界面是指用无机或有机黏结剂使两个固体相之间结合而形成的界面, 其特点是分子键起主要作用。这种粘连层, 以粘接材料的厚度为连接表面厚度, 不计扩散、化学作用层的特殊研究时, 将表面反应, 扩散层确定为一个独立的反应面。

#### 四、表面热力学函数

在表面, 晶格的周期性被切断, 因此表面原子处于与固体内部不同的环境之中。由 Gibbs 表面相划分可知, 对于周围包含  $N$  个原子的固体的表面而言, 若每一原子的体能量为  $E^0$ , 熵为  $S^0$ , 则每单位面积的表面能  $E^S$  与总能量  $E$  之间有下列关系:

$$E = NE^0 + aE^S \quad (1-7)$$

式中,  $a$  为表面积。

其他的热力学函数如取每单位面积的表面熵为  $S^S$ , 则固体的总熵为  $S$ :

$$S = NS^0 + aS^S \quad (1-8)$$

表面的每单位面积的功  $A^S$  为:

$$A^S = E^S - TS^S \quad (1-9)$$

同样, 表面的吉布斯自由能为:

$$G^S = H^S - TS^S \quad (1-10)$$

式中,  $H^S$  是为建立新的表面所需要的单位面积的表面焓, 是被系统吸收的热量。系统的总自由能为:

$$G = NG^0 + aG^S \quad (1-11)$$

##### 1. 晶体的表面自由能 (简称表面能)

开尔文 (Kelvin) 公式表示了弯曲液面的蒸汽压变化, 原则上适用于任何体系。对于固—气界面, 开尔文公式表示出小晶体的蒸汽压变化与其曲率半径的关系。对于固—液界面, 则表示晶体在液体中溶解度的变化, 即

$$RT \ln \frac{s}{s_0} = \frac{2\gamma V}{r} \quad (1-12)$$

式中  $s_0$ ——大块固体的溶解度;

$s$ ——小晶体的溶解度;

$r$ ——小晶体曲率半径;

$V$ ——小晶体的体积;

$\gamma$ ——小晶体表面能。

对于液体,  $\gamma$  值只是温度、压力、组分的函数, 当这些参数都不变时, 某种液体的  $\gamma$  值是唯一的。

因此, 若不考虑重力, 一定体积的液体平衡时总取圆球状, 因为这样表面积最小, 表面能最低。但是固体则不然, 即便把一小块晶体处理成球体, 在高温下加热或浸在某种腐蚀液中时, 会发现此晶体又能自发地变成一定几何形状的多面体。这是因为固体原子的活动性相对较小, 每个晶面的表面自由能大小与该晶面上原子的排列有关。图 1-7 所示为一个面心立方晶体的几个不同晶面的原子排列, 显然各个晶面的表面自由能各不相等。一般认为, 较密实堆积的晶面表面自由能较低, 因此晶体的外表面倾向于取此种类型的晶型数目较多一些,

而其他表面自由能较高的晶面较少一些。一个多面体的外表面总是由若干种原子排列不同的晶面组成的。

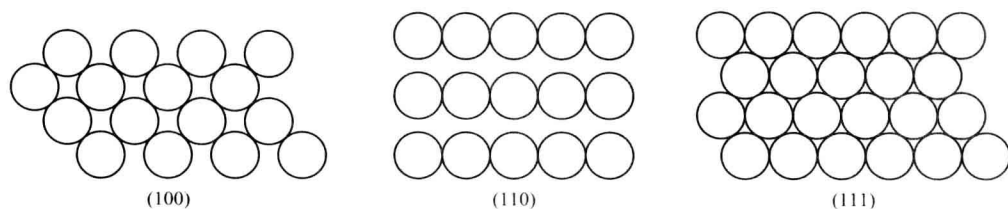


图 1-7 面心立方体结构中三个面上的原子排列

对于晶体,使用开尔文公式时, $\gamma$ 值和曲率半径 $r$ 的确定可以利用沃尔夫(Wulff)提出的关于晶体平衡形状的半经验规律。沃尔夫认为,虽然各晶面的表面自由能各不相同,但是根据能量最低原则,一定体积的固体必然要构成总的表面自由能最低的形状。因此他提出:各晶面总的表面自由能应与该晶面的内接圆半径成正比。这可用图 1-8 中假设的二维晶体来说明。如果晶体全部取(10)二维空间的话,因为 $\gamma_{10}$ 为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ J/cm}$ ,所以总的表面自由能为 $4 \times 1 \times 2.5 \times 10^{-5} = 10^{-4} \text{ J}$  [见图 1-8(a)]。如果全部取(11)二维空间的话,因为(11)面的自由能 $\gamma_{11}$ 为 $2.25 \times 10^{-5} \text{ J/cm}$ ,所以总的表面自由能为 $4 \times 1 \times 2.25 \times 10^{-5} = 9 \times 10^{-5} \text{ J}$  [见图 1-8 中(b)]。图 1-8 中(c)表示晶体由(10)及(11)两种晶面构成,总的表面能为 $4 \times 0.32 \times 2.5 \times 10^{-5} + 4 \times 0.59 \times 2.25 \times 10^{-5} = 8.51 \times 10^{-5} \text{ J}$ ,显然此种组合自由能较低。图 1-8 中(d)说明了(c)图形状的确定方法:由中心点引出一组矢量,方向与各晶面垂直,矢量的长度与各晶面的表面自由能成正比,在各矢量的端点作垂直于该矢量的平面,各平面相交则得到该晶体的形状。如果晶体的形状确实按沃尔夫的半经验规律确定,则 $\gamma_i/r_i$ 为一常数,这一比值可用于开尔文公式。

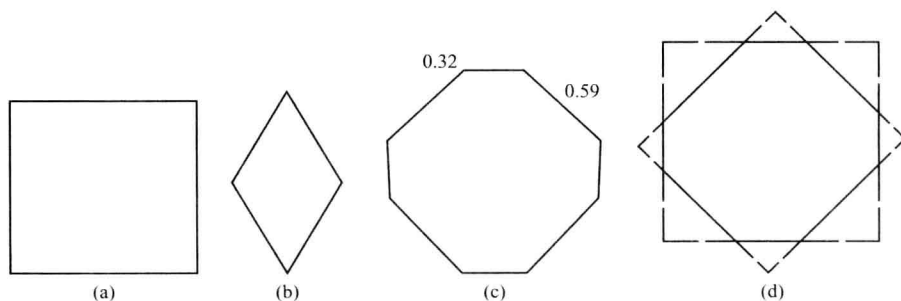


图 1-8 假设二维晶体的构造

(a) (10) 晶面边长 1cm; (b) (11) 晶面边长 1cm;

(c) 由(10)和(11)组成边长 0.32cm, 0.59cm; (d) (c) 的确定方法

固体的表面能也是指产生 $1 \text{ cm}^2$ 新表面所需消耗的等温可逆功。如图 1-9 所示,将一截面积为 $1 \text{ cm}^2$ 的固体柱体拉开,若在真空中进行,则所需的能量为 $2\gamma_s$ (即表面自由能,称为内聚功)。相反,如果这两个固体柱完全黏合恢复原状,所需能量为 $2\gamma_{sv}$ 。但如果这一试验是在某种蒸汽存在的情况下进行,在固体表面上形成了该蒸汽的吸附膜,则所需能量为 $\gamma_{sv}$ 。表面能 $2\gamma_{sv}$ 必小于 $2\gamma_{so}$ 。这可定性地解释为:当固体表面有了一层吸附膜后,两固体表面间的吸引力实际已被两个吸附膜的吸力所取代,而吸附膜由挥发物质组成,其范德华力比近似不挥发的固体本身要小些。测定吸附引起的表面能的降低( $\gamma_{so} - \gamma_{sv}$ )是通常研究固体表面能的重要途径。

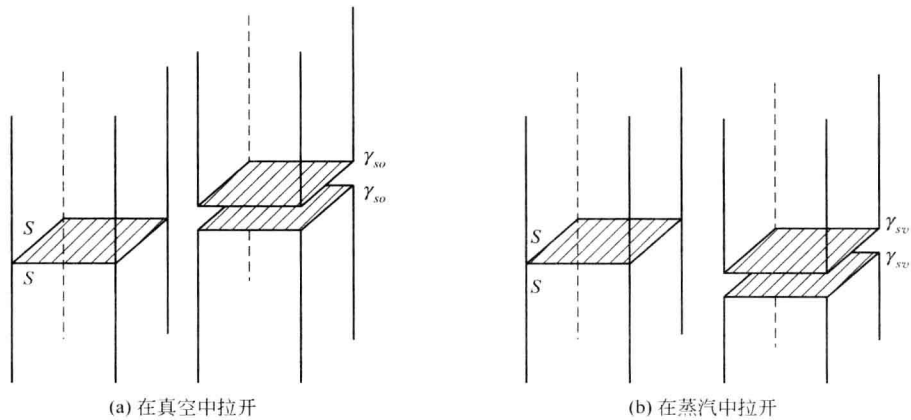


图 1-9 固体表面自由能

2. 表面张力

流体的表面张力，人们研究的比较成熟，而固体的表面张力人们的认识还不够完善。这是由于，在通常情况下，固体的非流动性使固体表面比流体表面更复杂。首先，固体表面通常是各向异性的，通常是热力学的非平衡状态，趋向热力学的平衡速率是很慢的。正是这种动力学上的原因，固体材料被加工成各种形状。在人们设想的时间间隔内，一般不容易发生自发的明显变化。其次，固体表面与其体相内的组成和结构是有所不同的，同时还存在各类缺陷及弹性变形等。这些对固体表面性质产生很大的影响。

固体表面能是描述和决定固体表面性质的重要物理量，但到目前为止，还没有一个能直接测量固体表面能或表面张力的方法。随着近年来高真空技术和电子技术的迅速发展，各种表面分析研究手段相继出现，为从原子、分子水平上来研究组成、结构、性能的关系提供了必要的实验条件。通过液体表面张力的学习可知表面张力是表面能的一种物理表现。固体材料的表面张力  $\gamma$  很难测得定值，这是因为表面的晶面各种各样，表面微观形态复杂多变，晶格缺陷存在的程度也不相同。

通常用两种方法测定：①由晶体和其粉末比热的差别求出表面的比热，由对应的温度变化算出  $\gamma$ ；②解理单晶需要的功可用来表示  $\gamma$ 。表 1-1 给出了几种金属的  $\gamma$  值。

表 1-1 几种金属的  $\gamma$  值 (25℃)

| 金属                                            | Si    | Zn     | Fe    | Sn    | Ag   | Cu   | Fe    | Sn    |
|-----------------------------------------------|-------|--------|-------|-------|------|------|-------|-------|
| 晶面                                            | (111) | (0001) | (100) | 平均    | 平均   | 平均   | (100) | 平均    |
| $\gamma/[\times 10^{-2}(\text{N}/\text{cm})]$ | 1.24  | 0.105  | 1.35  | 0.685 | 1.14 | 1.37 | 1.35  | 0.685 |

表面张力是由于原子间的相互作用以及在表面和内部排列状态的差别引起的。根据力的种类，有人尝试以下式来表示：

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^m + \gamma^e + \Lambda \tag{1-13}$$

式中  $\gamma^d$ ——范德华力；  
 $\gamma^m$ ——金属结合力；  
 $\gamma^e$ ——库仑力。

这样，物质 1 对物质 2 的界面张力  $\gamma_{12}$  可表示为：

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\gamma_1^d \gamma_2^d)^{1/2} - I'_{12} \tag{1-14}$$

式中  $I'_{12}$ ——范德华力以外的力引起的界面相互作用的势能。

如果把物质 2 取为碳氢化合物, 其分子间的力只是范德华力, 即  $\gamma_2 = \gamma_2^d$ ,  $I'_{12} = 0$ , 只要测出  $\gamma_{12}$  和  $\gamma_1$ , 就可通过式 (1-14) 求出  $\gamma_1^d$ 。水银在 20℃ 时,  $\gamma = 4.85 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$ , 其中  $\gamma^d = 2.00 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$ ,  $\gamma^m = 2.85 \times 10^{-3} \text{ N/cm}$ 。 $\gamma^d$  有多种求法, 表 1-2 给出部分金属的  $\gamma^d$  值。金属的表面不仅有氧化薄膜覆盖, 加工缺陷程度也不一样, 范德华力  $\gamma^d$  是个不定的因子, 故有必要采用合适的方法进行测定。

表 1-2 几种金属的  $\gamma^d$  值 (25℃)

| 金属                                          | Cu  | Ag   | Pb   | Sn   | Fe   | Cd   | Al   | Hg   |
|---------------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| $\gamma^d / [\times 10^{-3} (\text{N/cm})]$ | 0.6 | 0.74 | 0.99 | 1.01 | 1.08 | 3.13 | 4.49 | 2.00 |

### 3. 表面能和表面张力之间的关系

对于液体, 由于分子易于移动, 表面被张拉时, 液体分子之间的距离并不改变, 只是液相某些分子迁移到液面上来, 因此液体的表面自由能和表面张力在数学上是相等的。但是对于固体, 原子几乎是不可移动的, 其表面不像液体那样易于伸缩或变形, 其表面原子的结构基本上取决于材料的制造加工过程。

单种原子组成的某物质, 表面的形成过程可想象为按如下两步进行: 第一步, 将固体切开, 分割面垂直于固体表面, 于是新表面暴露出来, 但是新表面上的原子仍留在原来晶体结点的位置上。显然, 当原子处于本体相时, 其与周围原子间的作用力是平衡的, 当它变为新表面上的一个原子时, 则处于受力的不平衡状态。第二步, 新表面上的原子将排列到各自的受力平衡位置上去。对于液体, 第二步是很快的, 实际上这两步并作一步进行。对于固体则不然, 由于原子难于移动, 第二步要慢慢进行。显然, 在原子未排列到新的平衡位置之前, 新产生表面上的原子必定受一个应力的作用, 在这个应力的作用下, 经过较长时间, 原子达到新的平衡位置后, 应力便消除, 平面的原子间距将会产生一定程度的改变。

因此, 对于固体, 我们拉伸或压缩其表面时, 仅仅改变原子的间距, 而不改变表面原子的数目。

为了讨论的方便, 设新表面上的原子停留在原来的位置上, 必须对该原子施加一外力, 每单位长度上应施加的这种外力定义为表面应力  $\tau$ , 沿着相互垂直的两个新表面上的两个表面应力之和的一半等于表面张力, 即

$$\gamma = \frac{\tau_1 + \tau_2}{2} \quad (1-15)$$

液体或各向同性固体的两个表面应力相等, 即  $\tau_1 = \tau_2 = \gamma$ ; 各向异性固体的两个表面应力不等。

对于各向异性的固体, 设在两个方向上的面积增量分别为  $dA_1$  及  $dA_2$  (图 1-10), 总的表面自由能增加可用抵抗表面应力的可逆功来表示:

$$\begin{aligned} d(A_1 G^S) &= \tau_1 dA_1 \\ d(A_2 G^S) &= \tau_2 dA_2 \end{aligned} \quad (1-16)$$

$$\begin{aligned} \text{全微分} \quad A_1 dG^S + G^S dA_1 &= \tau_1 dA_1 \\ A_2 dG^S + G^S dA_2 &= \tau_2 dA_2 \end{aligned}$$

$$\text{即} \quad \tau_1 = G^S + A_1 \left( \frac{dG^S}{dA_1} \right) \quad (1-17)$$

$$\tau_2 = G^S + A_2 \left( \frac{dG^S}{dA_2} \right) \quad (1-18)$$

式中,  $G^S$  为单位面积自由能。