

高等学校教材

金属表面工程学

刘江南 主编

兵器工业出版社

金属表面工程学

刘江南 主编

兵器工业出版社

内 容 简 介

本书是为金属材料及热处理专业本科生学习“金属表面工程”这一课程而编写的教材。全书共十章,主要讲述了金属表面的基本性质、电镀、化学转化膜、表面沉积技术、涂料及涂装、表面热喷涂、表面形变强化、激光与电子束表面强化、离子注入等内容。可使读者用较少的时间对金属表面工程这一领域有一较为全面的了解。

本书也可作为有关专业师生及工程技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

金属表面工程学/刘江南编.-北京:兵器工业出版社,1995.12
ISBN 7-80038-970-7

I. 金… I. 刘… III. 金属表面保护 N. TV. TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(95)第 23305 号

金属表面工程学

刘江南主编

兵器工业出版社出版发行

(北京市海淀区车道沟 10 号)

新华书店总店科技发行所发行

各地新华书店经销

北京印刷学院实习工厂印装

※

开本:787×1092 1/16

印张:16 字数:389 千字

1995 年 12 月第 1 版

1995 年 12 月第 1 次印刷

印数:1—1500 册

定价:13.50 元

出版说明

遵照国务院国发[1978]23号文件精神,中国兵器工业总公司承担全国高等学校兵工类专业教材的规划、编审、出版的组织工作。自1983年兵总教材编审室成立以来,在广大教师的积极支持和努力下,在国防工业出版社、兵器工业出版社和北京理工大学出版社的积极配合下,已完成两轮兵工类专业教材的规划、编审、出版任务,共出版教材211种。这批教材出版对解决兵工专业教材有无问题、稳定教学秩序、促进教学改革及提高教学质量都起到了积极作用。

为了使兵工类专业教材更好地适应社会主义现代化建设需要,特别是国防现代化培养人才的需要,反映国防科技的先进水平,达到打好基础、精选内容、逐步更新及利于提高教学质量的要求,我们以提高教材质量为主线,完善编审制度,制订质量标准,明确岗位职责,制订了由主审人审查、责任编委复审和教编室审定等5个文件,并根据兵工类专业的特点,成立了十个专业教学指导委员会,以更好地编制兵工类专业教材建设规划,加强对教材的评审和研究工作。

为贯彻国家教委提出的“抓好重点教材,全面提高质量,适当发展品种,力争系统配套,完善管理制度,加强组织领导”的“八五”教材建设方针,兵总教材编审室在总结前两轮教材编审出版工作的基础上,于1991年制订了1991~1995年兵工类专业教材编写出版规划,共列入教材220种。这些教材都是从学校使用两遍以上、实践证明是比较好的讲义中遴选的。专业教学指导委员会从兵工专业教材建设的整体考虑对编写大纲进行了审查,认为符合兵工专业培养人才要求,符合国家出版方针。这批教材的出版必将对兵工专业教材的系列配套,对教学质量的提高和培养国防现代化人才,为促进兵工类专业科学技术的发展,都将起到积极的作用。

本教材由陈大明教授主审,兵总教材编审室审定。

限于水平和经验,这批教材的编审出版难免有缺点和不足之处,希望使用本教材的单位和广大读者批评指正。

中国兵器工业总公司教材编审室

1995年10月

前 言

随着科学技术的发展,对材料性能不断提出许多新的要求,尤其是某些特殊要求,已远非单一材料所能满足,同时传统工艺也难以达到。这些都大大地促进了金属材料的表面强化、表面改性技术的发展,并使之逐步成为一门新的学科——表面工程。金属表面工程技术的基本内容就是利用各种表面涂、镀层及表面改性技术,赋予基体材料本身所不具备的特殊的机械、物理或化学性能,诸如高硬度、高疲劳强度、高耐磨耐蚀及绝缘、导电、抗辐射等。因此,本书扼要介绍了表面工程技术领域中的一些新技术、新工艺,以期对读者有所帮助。

本书由刘江南主编。西北工业大学陈大明教授审阅。参加编写工作的有:刘江南(第一至第五章;王正品(第六、八、十章),刘亮知(第七、九章)。由于编者水平所限,不妥和错误之处一定难免,肯切希望读者批评指正。

编 者

1995年10月

目 录

前 言

| | |
|----------------------------|----|
| 第一章 金属表面工程学概论 | 1 |
| 第一节 金属表面工程技术的意义及作用..... | 1 |
| 第二节 金属表面工程技术的发展概况..... | 3 |
| 第三节 金属表面工程技术的分类..... | 4 |
| 第四节 表面分析技术的发展概况..... | 4 |
| 参考文献 | 8 |
| 第二章 金属表面的基本性质 | 9 |
| 第一节 固体的界面..... | 9 |
| 第二节 二维晶体结构 | 12 |
| 第三节 表面热力学 | 15 |
| 第四节 表面扩散 | 20 |
| 第五节 固体表面的物理吸附和化学吸附 | 22 |
| 第六节 金属表面的钝化及活化 | 25 |
| 第七节 荷能粒子和固体表面的交互作用 | 26 |
| 第八节 外延生长的基本概念 | 28 |
| 参考文献 | 29 |
| 第三章 电镀技术 | 30 |
| 第一节 概述 | 30 |
| 第二节 电镀基本理论 | 33 |
| 第三节 普通电镀 | 44 |
| 第四节 合金电镀 | 50 |
| 第五节 复合电镀 | 53 |
| 第六节 非金属电镀 | 56 |
| 第七节 电刷镀 | 59 |
| 参考文献 | 62 |
| 第四章 化学转化膜 | 63 |
| 第一节 概述 | 63 |
| 第二节 铝及其合金的阳极氧化 | 66 |
| 第三节 化学氧化 | 80 |

| | | |
|----------------------------|------------------------------|-----|
| 第四节 | 磷酸盐膜 | 83 |
| 第五节 | 铬酸盐膜 | 86 |
| 第六节 | 草酸盐膜 | 89 |
| 参考文献 | | 92 |
| 第五章 涂料及涂装技术 | | 93 |
| 第一节 | 涂料的基本构成 | 93 |
| 第二节 | 涂膜防护机理 | 95 |
| 第三节 | 涂料的类型及性质 | 101 |
| 第四节 | 涂装方法 | 110 |
| 参考文献 | | 119 |
| 第六章 表面沉积技术 | | 120 |
| 第一节 | 真空蒸发镀膜原理及基本过程 | 121 |
| 第二节 | 溅射镀膜 | 124 |
| 第三节 | 离子镀膜 | 130 |
| 第四节 | 化学气相沉积 | 135 |
| 第五节 | TD 处理(熔盐浸镀法) | 144 |
| 参考文献 | | 152 |
| 第七章 高密度能量表面强化 | | 153 |
| 第一节 | 概述 | 153 |
| 第二节 | 激光表面强化 | 155 |
| 第三节 | 电子束表面强化 | 170 |
| 参考文献 | | 177 |
| 第八章 金属表面形变强化 | | 178 |
| 第一节 | 概述 | 178 |
| 第二节 | 表面形变强化原理 | 181 |
| 第三节 | 表面形变强化在改善材料疲劳性能中的应用 | 192 |
| 第四节 | 喷丸强化在改善腐蚀疲劳和应力腐蚀性能中的应用 | 194 |
| 参考文献 | | 199 |
| 第九章 热喷涂技术 | | 200 |
| 第一节 | 概述 | 200 |
| 第二节 | 热喷涂的基础理论 | 202 |
| 第三节 | 热喷涂方法 | 209 |
| 第四节 | 喷涂材料 | 219 |
| 参考文献 | | 229 |
| 第十章 离子注入技术 | | 230 |

| | | |
|-------------|-----------|------------|
| 第一节 | 概述 | 230 |
| 第二节 | 离子注入原理 | 231 |
| 第三节 | 离子注入设备简介 | 236 |
| 第四节 | 离子注入技术的应用 | 240 |
| 参考文献 | | 248 |

第一章 金属表面工程学概论

第一节 金属表面工程技术的意义及作用

金属材料表面工程技术是材料科学的一个重要领域,近一二十年来得到迅速发展。其主要体现是:传统表面处理工艺被革新,多种新工艺方法被发明。这些新技术在工业上的应用,使得金属制品的质量得到大幅度提高,为许多国家带来极大的经济效益,因而愈来愈受到各发达国家的重视。

广义而言,金属材料表面工程技术就是通过某种工艺手段赋予表面不同于基体材料的组织结构、化学组成,因而具有不同于基体材料的性能。经过表面处理的材料,既具有基体材料的机械强度和其它力学性能,又能由新形成的表面获得所需要的各种特殊性能(如耐磨、耐腐蚀、耐高温,对各种射线的吸收、辐射、反射能力,超导、润滑、绝缘、储氢等)。

近 20 年来,金属表面工程技术日益受到重视。其原因如下:

1. 表面处理技术可以减缓和消除材料和构件表面的变化及损伤

在自然界和工程实践中,材料的构件可能承受各种外界负荷,并产生形式多样、程度不一的表面变化及损伤。表面处理技术可以对材料和构件的表面变化及损伤起到减缓和消除的作用。

工程材料和构件表面往往存在微观缺陷或宏观缺陷,在各种服役条件下,表面缺陷处成为降低材料和构件力学性能、抗腐蚀性能及耐磨性能之源。借表面处理技术掩盖其表面缺陷可以部份提高材料和构件的力学性能、抗腐蚀性能及耐磨损性能。

因此,表面处理技术可以提高材料及构件使用的可靠性,并延长其使用寿命。众所周知的例子如:一般钢材上施加耐酸、碱等化学介质的涂层可延长化工设备的使用寿命;铁、镍基高温合金上施加耐热腐蚀涂层可提高航空发动机涡轮叶片的使用温度;煤的气化、液化部分管道及部件经表面改性处理后可提高抗磨损及腐蚀性能等等。

2. 普通的、廉价的材料经表面处理后可以获得具有特殊功能的表面

借助表面处理技术既可以节约稀、贵金属(金、铂、钽等)和战略元素(镍、钴、铬等),也可以按照特殊要求,设计不同性能的表面和基体,经表面处理使其复合,以满足预定的要求。

使用磁控溅射技术在金属乃至陶瓷及塑料表面上反应沉积一层金黄色的 TiN,可作为表带、表壳等的仿金装饰涂层,既美观又牢固,同时可节省大量黄金。处于高速运转状态的硬盘高速磁头,应用反应磁控溅射技术在磁头表面沉积一层 Al_2O_3 耐磨损膜,从而大大提高磁头的寿命。

用硅烷作原料,在不锈钢及玻璃上经辉光放电分解可沉积出硅非晶膜,这是当前世界上引人注目的太阳能电池用的光电转换材料。

用化学气相沉积、溅射或电子束共蒸镀法可在铌及蓝宝石上沉积出较高超导转变温度的

超导材料铌三锗。

离子注入技术可以不受相图限制,使材料表面形成某些亚稳态合金,以达到改善材料硬度、疲劳、磨损、腐蚀等性能的目的。例如在Cu中注入 Cr^+ 和 Ta^+ ,提高了Cu在 H_2S 气氛中的抗蚀性。

在Cu中加入Cr可改善Cu的电化学耐蚀性能。从Cr-Cu相图中可知,用一般的冶金方法不可能产生出Cr浓度高于1%的单相Cu基合金。用激光表面合金化工艺可获得平均原子浓度为8%的约240 nm的表面合金层,在电化学试验时表面出现薄的氧化铬膜,保护Cu合金不发生阳极溶解。

3. 表面处理技术可用于节约能源,降低成本,改善环境

在热工设备及高温环境下,用表面处理技术在设备、管道及部件上施加隔热涂层,可以减少热损失。在高、中温炉内壁涂以远红外辐射涂层可节电约30%。用表面沉积铬层的塑料部件替代汽车上某些金属部件如格板等,可减轻汽车质量,增加单位燃料平均行驶里程,也可间接收到节能的效果。

在流态床中用化学气相沉积在核燃料(二氧化铀)颗粒表面沉积一层热解炭,用于气冷反应堆。可以阻挡裂变产物的辐射,并可保护核燃料不受腐蚀。

为了改善人工植入材料与肌体的生物相容性,可以在植入材料制成的器件上沉积第三种材料的薄膜。

广泛应用的电镀工艺产生大量工业废水,造成环境污染。沉积新技术可部份取代电镀,有利于环境保护。

4. 表面工程技术在发展新兴技术和学术研究中起着不可忽视的作用

目前国际上发展着的新技术革命主要是促使工业社会转入信息社会。微电子技术是信息工业的强大支柱。沉积新技术在微电子领域应用日益广泛。等离子化学气相沉积的氮化硅和铝作为大规模集成电路的内联线路和门电极,用反应离子镀沉积氮化镉作为半导体或光电转换器件的研究也方兴未艾。

制备光纤通讯用光导纤维的化学气相沉积技术随着光纤的发展而日新月异。在开发海洋和新能源等方面,表面处理技术的作用正在崭露头角。如电子束共蒸镀金属陶瓷涂层作为太阳能吸热器,如Co- Al_2O_3 层。太阳能的吸收率可达95%,辐射率达10%。

发展新兴技术,需要大量具有特殊功能的材料。表面处理新技术在研制薄膜光电器件、导电涂层、光电探测器、液晶显示装置、超细粉末、高纯材料、高强高韧性的结构陶瓷等方面,或是已有成效,或是显示苗头。预料表面处理新技术由微电子技术向其它领域的扩散将产生一代新的适应新技术发展需要的薄膜材料和复合材料。

表面工程新技术的出现之所以受到重视,不仅在于其经济意义,而且在于具有重要的学术价值。目前,对于材料科学的研究主要集中在对材料表面和材料内部结构和性能的研究。美国工程科学院为美国国会提供的2000年前集中力量加强发展的9项新科学技术中,有关材料方面的仅有材料表面科学与表面技术的研究。中国工程院院长朱光亚,在1995年全国科学大会期间所做的“当代工程技术的发展态势”报告中指出“从当前新材料发展的趋势来看,由于信息产业的迅速发展,功能材料将会得到更多的重视,不但产品品种不断增加,精度和稳定性不断提高,而且更走向小型化、多功能化;薄膜技术与分子组合技术日益发展,使计算机的容量和运算速度进一步提高。……。为了提高材料性能,降低成本,必须重视材料的制备与合成技术,如表

面技术、薄膜技术以及目前正在兴起的纳米技术等。”表面科学与表面技术相互依托、相互促进,表面科学的研究可为表面新技术的研究提供一定的理论指导,但表面新技术的开发和完善,又会提出许多新的学术研究课题。这些研究有力地促进了材料科学、冶金学、机械学、机械制造工艺学以及物理学、化学等基础学科的发展。

第二节 金属表面工程技术的发展概况

金属材料表面处理技术在我国已有悠久的历史,如近代出土的秦兵马俑佩带的长剑、箭镞等,向人们展示了在当时钢件已经采用渗碳、淬火等工艺;铜车马上的镀铬技术改写了表面镀铬技术的历史。

建国以来,表面处理技术取得飞跃的发展,如可控气氛连续渗碳、真空渗碳、辉光离子氮化、表面覆层强化、化学和物理气相沉积、镀渗、表面形变强化、表面复合强化…等,以及高密度能量表面强化等蓬勃发展,新的表面处理技术不断涌现,已远远超过热处理技术范畴,逐步形成一个多科性的边缘的独立学科——表面工程。

传统的表面淬火、渗碳等表面强化技术,属于热处理的组成部分。近二、三十年,由于许多科学技术渗透到表面工程技术领域,使金属的表面工程新技术的开发和发掘极为活跃,成为材料科学中发展最快的部分。

激光是本世纪 60 年代出现的重大科学技术成就之一。70 年代制造出大功率的激光器以后,便开始用激光加热进行表面淬火。

激光和电子束加热,由于能量集中。加热层薄,靠自激冷却,因而淬火变形很小,无需淬火介质,有利于环境保护,便于实现自动化。激光、电子束用于表面加热后,使表面强化技术超出热处理范畴,可以通过熔化-结晶过程,熔融合金化-结晶过程、熔化-非晶态过程,使硬化层的结构与性能发生很大变化。

1937 年研制出自熔性合金粉末,1950 年首先出现自熔性合金表面涂层技术,使表面冶金涂层得到发展,形成了表面处理的新领域。

1928 年郎缪尔(Langmivv)研究放电管气体的电离过程而提出了等离子体的概念。此后,在等离子体应用的实践中发展了等离子物理和等离子化学。这些为沉积技术的开发奠定了基础。PVD 技术由最初的真空蒸镀,到 1963 年的离子镀技术的应用,70 年代末由于磁控溅射的出现,使溅射技术有了新的突破。磁控溅射得到迅速的推广应用,风靡一时。由于环境保护的原因,磁控溅射甚至可以和一些湿法电镀工艺相抗衡。

CVD 的历史是很悠久的可以追溯到 19 世纪末,最早是用于高纯金属的精炼、金属丝材和板材的制造,后来用于半导体和磁性体薄膜的制造。以金属材料表面硬化为目的的研究开始于本世纪 40 年代末或 50 年代初,最早的应用是在钢上涂覆 TiC,后来沉积在模具钢和高速钢上。由于 CVD 技术的化学反应温度过高,而使其使用范围受到了限制,后来相继开发了 MTCVD 法(中温化学气相沉积)PCVD 法(等离子体增强化学气相沉积)LCVD 法(激光化学气相沉积)等技术。

利用荷能离子与材料表面的相互作用,使其表层发生物理的、化学的和金相的变化,达到表面改性的目的,称为材料改性的离子束技术。利用不同的离子束改性技术,人们可以改变材

料的那些对表面特别敏感的性能,例如磨损、疲劳、硬度、抗腐蚀性等等。70年代初期以来,用离子注入方法改变金属材料表面的非电性能方面取得了很大进展。进入80年代,对于离子注入的许多新用途进行了多方面的探索。正在研究的领域包括:为提高韧性的离子束陶瓷改性,为形成光导的离子注入绝缘体和为改变导电性的离子轰击聚合物。随着应用领域的不断扩大,离子注入技术也不断发展。离子注入和镀膜结合起来,发展离子束混合和动态离子束混合。

第三节 金属表面工程技术的分类

表面工程技术的种类很多,原理不一,应用范围各异。物理学家、化学家和材料学家从不同的角度进行归纳分类,因此有若干种分类方法。从材料科学的角度,美国加利福尼亚大学材料科学与工程系邦沙(Bunshah·F)教授和离子镀的创始人(美国山茅公司表面冶金部)马托克斯(Mattox·D)博士提出的分类方法是按沉积物的尺寸进行分类,将表面工程技术分为四大类。

1. 原子沉积物

原子在基体上凝聚,然后成核、长大,最终形成薄膜。被吸附的原子处于快冷的非平衡态,沉积层中有大量结构缺陷。沉积层常和基体反应生成复杂的界面层。凝聚成核及长大的模式决定着涂层的显微结构和晶型。电镀、真空蒸镀、溅射、离子镀、化学气相沉积、等离子聚合、分子束外延均属这类。

2. 粒状沉积物

熔化的液滴或细小的固体颗粒在外力作用下于基体材料表面凝聚、沉积或烧结。涂层的显微结构取决于颗粒的凝固或烧结情况。火焰喷涂,等离子喷涂、爆炸喷涂、搪瓷釉等都属这类。

3. 整体涂层

欲涂覆的材料于同一时间施加于基体表面。如涂漆、包覆金属、静电喷涂、浸渍涂层等。

4. 表面改性

用离子处理、热处理、机械处理及化学处理等方法处理表面,改变材料表面的组成及性质。如化学转化膜、熔盐镀、喷丸强化、离子注入、激光处理、离子氮化等。

我国冶金部钢铁研究总院的廖乾初教授将众多的表面工程技术概括为三类:

- (1) 改善表面的显微组织——表面组织强化;
- (2) 改善表面化学成分——表面合金化;
- (3) 沉积到表面上形成薄膜——表面改性。

第四节 表面分析技术的发展概况

表面的特点是它的表面原子组分和原子排列方式均不同于体内,从而构成一个独特的非均匀相——表面相,例如在结晶固体中,其体内的原子是按三维空间呈周期排列,构成三维空间点阵,但在固体表面几个原子层则具有二维点阵的特征,且往往吸附外来原子或发生原子重构现象。因此,具有表面相性质的区域习惯是指靠近表面的几个原子层,称为物理表面,但当表面发生反应而生成化合物时则是例外。

在工程上,常采用各种表面处理技术以获得或改善某种表面性能,这种表面处理区域称为改性层,其厚度在几微米到几毫米间变化。因改性层同材料内部具有不同的组织结构和不同的化学成分。故它本身就是一种表面相,因此,在实际工程材料中,要进行表面分析的区域是包括物理表面和整个改性层。

随着表面科学研究的深入和超真空技术,电子学技术的发展,新表面分析技术和谱仪不断发明,目前已超过 100 多种。虽然表面分析技术名目繁多,但按其分析内容和目的可以分为四类,廖乾初教授就其做过综述。

1. 微观形态分析技术

这类技术主要是利用各种显微镜,在微观、亚微观和原子的尺度上去分析表面的几何形态,力学性质,物理性质,金相组织,晶体缺陷以及表面原子的排列组态等。随着科学技术的进步,显微镜的类型和用途不断更新和发展,关于近代各种显微镜的分类及其材料科学中的主要用途如表 1-1 和表 1-2 所示。

表 1-1 近代显微镜的分类

| 光源 (激发源) | 照射方式 | 物理效应 | 主要成象信息 | 显微镜名称 | 符 号 |
|-------------|------|---------------------------|------------------------|-------------------------------|---------------------|
| 光 束 | 静 止 | 反射或吸收 | 光 子 | 光学显微镜 | OM |
| | 扫 描 | 光声效应 | 声 子 | 光声显微镜 | SPAM |
| 电子束 | 静 止 | 透射或衍射 透射或衍射 | 透射和衍射电子 透射和衍射电子 | 普通透射电镜 高压透射电镜 | OTEM HVEM |
| | 扫 描 | 透射或衍射 散射和原子电离 热弹性效应 | 透射和衍射电子 二次电子 声 波 | 扫描透射电镜 表面扫描电镜 扫描电子声学显微镜 | STEM SEM SEAM |
| 离子束 | 扫 描 | 溅 射 | 二次离子 | 二次离子显微镜 | SLMSM |
| 声 束 | 扫 描 | 反射和透射 声光效应 | 声 波 光 子 | 扫描声学显微镜 扫描声光显微镜 | SAM SLAM |
| | 静 止 | 场蒸发效应 | 正离子 | 场离子显微镜 | FLM |
| 电 场 | 扫 描 | 隧道效应 | 隧道电流 | 扫描隧道显微镜 | STM |

表 1-2 各类显微镜的分辨率和主要用途

| 显 微 镜 | 最佳分辨率 | 对试样要求 | 主 要 用 途 |
|----------------------|------------------|-------|---|
| OM | 0.2 μm | 金相表面 | 1. 金相组织微细浮雕观测 2. 显微硬度测量 |
| CTEM HVEM STEM | 0.19~0.204 nm | 复膜或薄膜 | 1. 形貌分析(金相组织、晶体缺陷、结构象、原子象) 2. 晶体结构分析 3. 元素成份和电子结构分析 |
| SEM | 0.8 nm | 无 | 1. 形貌分析(金相组织、几何立体分析、三维物理结构分析) 2. 晶体学分析 3. 元素成份和电子结构分析 |

续表

| 显微镜 | 最佳分辨率 | 对试样要求 | 主要用途 |
|-------|------------------------------|-------|---------------------------------------|
| SEAM | 几个 μm | 无 | 1. 集成电路的性能与缺陷分析 2. 研究材料的力学性和马氏体型相变 |
| SIMSM | 0.3 μm | 无 | 1. 形貌观察 2. 成份分析 |
| SAM | 0.3 μm | 无 | 分析材料的力学性质、内部结构无损检验、不透光物质亚表层结构 |
| FIM | $3 \times 10^{-8} \text{cm}$ | 针电极形状 | 直接观察原子的排列组态、并研究单个原子的化学种类 |
| STM | 0.01nm | 平坦表面 | 1. 原子的空间轮廓图和原子的运动行为 2. 表面逸出功分布的测定 |

近年来,表面微观形态分析的重大进展之一是发明了实际分辨率达 10^{-9}cm 的 STM,这种显微镜能从厚块试样的表面上显示出一个原子的清晰图像,这一重大成就使发明者拜宁(Binning · G)等人获得了 1986 年物理诺贝尔奖。另一重大进展是 SEM 的分辨率已突破 0.8 nm,如果再应用数字图像处理技术,则其图像分辨率也能达到原子尺度的水平。由于 SEM 是一种多功能的表面显微镜,因此它的进步将给现代表面研究提供另一种有力的研究工具。

2. 表面晶体结构分析技术

晶体结构分析的原理是利用高能入射束(如 X 射线,中子和电子等)作为一次束,与晶体点阵相互作用所产生的各种物理效应进行分析。由于 X 射线和中子的穿透能力很强,不像电子与物质会发生强烈的相互作用。为了保证信息是来自表面,故通常采用电子束作为晶体结构分析的一次束,并利用入射电子与晶格相互作用所产生的电子衍射效应,电子通道效应或电子背向散射效应等来进行表面的晶体结构分析。目前,适用于对厚块试样表面进行晶体结构分析的技术如表 1-3 所示。

表 1-3 近代各种表面晶体结构分析技术

| 名称 | 符号 | 分析深度 | 特 长 | 仪 器 |
|-----------|-------|--------------------|-----------------------|-----------|
| 低能电子衍射 | LEED | 1~几个原子层 | 二维晶体结构分析 | 表面分析仪 |
| 反射式高能电子衍射 | RHEED | 几个~几十个原子层 | 从二维过渡到三维的晶体结构分析 | 表面分析仪,TEM |
| 额外电子衍射 | EED | 表面多余层原子 | 研究表面结构 | TEM |
| 反射电子衍射 | RED | 几个~几十个原子层 | 从二维过渡到三维晶体结构分析,空间分辨率高 | SEM |
| 电子通道花样 | ECP | $1\mu\text{m}$ | 三维的结晶学分析 | SEM |
| 电子背散射花样 | EBSP | $1\mu\text{m}$ | 测量三维晶体结构的晶格常数 | SEM |
| X 射线柯塞尔花样 | XKP | 1~10 μm | 三维晶格应变状态分析 | SEM,EPMA |

在表面晶体结构分析技术中,LEED 和 RHEED 是对物理表面进行二维晶体结构分析的基本方法。在材料科学中,LEED 常用来研究界面处的化学反应,气相沉积表面的生成,氧化膜

的生长,以及表面的扩散和气体的吸附等;而 RHEED 常用来监控外延层和薄膜的生长,研究表面结构和确定表面能等。

此外,作为表面分析的 SEM,常用的表面结晶学分析技术是 ECP。在材料科学中,ECP 常用来确定沉淀相和母相间的结晶间关系,研究表面氧化,磨损和辐照损伤。分析半导体材料的外延生长,分析磁性材料的退磁场大小和方向,分析界面的结构以及测量表面晶格应变等。近年来,在 SEM 中又发展了一种 RED 技术,这种分析技术的特点是选区的尺寸可以小于 10 nm,分析深度是几个原子层,这是目前对厚块试样进行表面结晶学分析中空间分辨率最高的。

3. 表面原子组分和状态分析技术

原子组分和状态分析技术是近代发展很快和种类繁多的一门分析技术。其分析原理都是以微探针一次束作为物质的激发源。从试样表面产生各种信息(又称二次束),然后对二次束的类型、强度、空间分布和能量分布进行分析,从而获得有关物质中原子组分和原子状态的数据资料。关于目前在材料科学中常用的 10 种表面微束分析技术如表 1-4 所示。

表 1-4 在材料科学中常用的显微分析技术

| 名 称 | 缩写符号 | 特 长 |
|--------------|------|--------------------------|
| 电子探针显微分析 | EPMA | 对表面深层(1~10 μ m)的元素分析 |
| 俄歇电子能谱分析 | AES | 几个原子表层(1nm)的元素分析 |
| 电子能量损失谱分析 | EELS | 对 10 nm 微区内成分变化分析 |
| 二次离子质谱分析 | SIMS | 几个原子表层的全元素和同位素分析 |
| 卢瑟福散射谱分析 | RBS | 轻基体中重杂质元素分析,独立定量 |
| 核反应谱分析 | NRS | 重基体中轻杂质元素分析 |
| 粒子激发 X 射线谱分析 | PIXE | 表面原子密度表面相厚度及其成分分析 |
| 光电子能谱化学分析 | ESCA | 表面化学状态分析 |
| 激发喇曼分析 | LRS | 表面分子状态分析 |

在近代表面分析实验中,通常把 AES,EPMA,SIMS 和 ESCA 等组合在一起。其中应用 EPMA 来进行深层的重元素分析,应用 AES 来进行物理表面的轻元素(除氢以外)分析,应用 SIMS 来进行物理表面的氢含量分析和极微量元素分析,而应用 ESCA 来分析物理表面化合物的价态等。

4. 超精细物理化学结构分析技术

这类分析技术主要是利用各种核物理效应去获得在物质中有关超精细物理化学结构的信息。随着核物理实验方法的发展和完善。许多核物理方法也可以作为表面分析的手段来获得有关表面的电子结构、电子密度、点阵对称性、空位型缺陷的性质,超精细场以及相变和物质迁移等有关数据资料,而这些表面性质状态和结构信息对阐明表面的物理化学性质和力学性质都是十分重要的。关于在材料科学中常用的核物理效应分析技术如表 1-5 所示。

表 1-5 在材料科学中常用核物理分析技术

| 名 称 | 缩写符号 | 特 长 |
|-----------|------|--|
| 穆斯堡尔谱分析技术 | Moss | 化学环境和物质超精细结构(如:电子结构,磁结构,晶格点阵对称性)分析,适于分析重元素物质($Z > 26$) |
| 正电子湮灭分析技术 | PAT | 材料损伤结构(空位型缺陷)分析,特别适宜于分析金属中氢脆 |
| 核磁共振分析技术 | NMR | 化合物结构分析,适于分析轻元素物质($Z < 26$),它与 Moss 互为补充的一种分析技术 |
| 扰动角关联分析技术 | | 内场及结构 |
| 中子散射分析技术 | | 静态结构 |

MOSS 和 NMR 都是一种研究核和周围电子弱相互作用的方法,可以用来研究固体磁性物相变化,结合键性质,电子结构和分子结构等有关问题。但 MOSS 适于分析 $Z > 26$ 的元素(Z 为原子序数),而 NMR 适于分析 $Z < 26$ 的元素。PAT 是近十年来得到迅速发展的一门新技术,它主要应用于研究材料中电子结构和晶体缺陷的结构等。

参考文献

- 1 陈拱诗. 表面改性. 材料科学与工程, 1986(2): 18~25
- 2 廖乾初. 材料科学中表面技术的进展和有关表面研究的问题. 材料科学与工程, 1988(1): 28~34
- 3 李日升. 材料表面改性的离子束技术与合金的择优溅射. 材料科学与工程, 1988(1): 35~40
- 4 周庆韬. 离子注入在材料科学与工程中的应用. 材料科学与工程, 1988(4): 35~41
- 5 沈志刚. 材料表面改性的一个新构思. 材料科学与工程, 1989(1): 39~41
- 6 徐锦芬. 气相沉积润滑和耐磨镀层. 材料科学与工程, 1989(1): 20~25
- 7 叶志镇. 磁控溅射技术及其在材料科学中的应用. 材料科学与工程, 1989(1): 26~32
- 8 唐华生. 各种表面超硬薄膜涂层的技术发展和应用. 材料科学与工程, 1989(4): 37~42
- 9 毕顺. 表面工程技术发展综述. 材料保护, 1990(1)
- 10 刘家浚, 徐滨士. 表面工程在促进新技术及高技术发展中的作用. 表面工程, 1989(1)
- 11 印仁和, 陈溪芳. PVD 镀膜技术研究及进展. 安徽工学院学报, 1993(4): 7~13
- 12 黄子勋, 胡如南. 表面改性与合金化技术展望. 材料保护, 1990(1, 2)
- 13 编委会. 材料耐磨抗蚀及其表面技术概论. 北京: 机械工业出版社, 1986
- 14 朱光亚. 当代工程技术的发展态势. 中国科学报, 1995-05-29(2)

二反金屋在百工

第二章 金属表面的基本性质

第一节 固体的界面

一、物理界面

从晶体几何学的观点看,界面是三维晶格周期性排列从一种规律转变为另一种规律的几何分界面。而在物理学中,则需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相之间的过渡区。在过渡区以外原子排列和体内的差别就已小于 0.01 nm,因而可以忽略不计。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。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。晶粒度小到微米级以下的晶粒,称为微晶;小到 1 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,除了对晶体附加一组边界条件外,系统不发生任何变化,即在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,这种理想表面是不存在的。 Z 方向上原子排列呈周期性的变化,使表面附近的电子波函数发生畸变。动能高的电子,能够穿透表面势垒,形成表面过剩电子,并和表面下未补偿的正电荷构成表面双电层。电子穿透到表面外的深度,可以用测不准关系式来估计

$$\Delta Z \cdot \Delta p \sim h \quad (2-1)$$

式中 ΔZ 和 Δp 分别表示坐标和动量的不定量, h 为表面外深度,故

$$\Delta Z \sim \frac{h}{\Delta p} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}} \quad (2-2)$$

对于金属, $E \cong 5$ eV,得到 $\Delta Z \cong 1 \times 10^{-8}$ cm。

除了电子弛豫外,表面区原子位置也会发生弛豫,例如,在 NaCl 晶体中,半径较大的 Cl^- 形成面心立方密堆积,而半径较小的 Na^+ 分布在八面体的空隙中。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,形成表面双电层。在许多金属氧化物中,也都存在双电层,这对其吸附、润湿、腐蚀和烧结都有影响。

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。清洁表面只有用特殊的方法。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 133×10^{-3} MPa 的