

PIXE LEED
EDXA HEED TEM EPMA
SEM MOLE

XRD XRF
EPMA IMA
XRD EPMA

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

玻璃表面和表面处理

陶瑛
编著

PIXE LEED
EDXA HEED TEM EPMA
SEM MOLE

XRD XRF
EPMA IMA
XRD EPMA

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

PIXE LEED
EDXA HEED TEM EPMA
SEM MOLE

XRD XRF
EPMA IMA
XRD EPMA

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

中国建材工业出版社

PIXE LEED
EDXA HEED TEM EPMA
SEM MOLE

XRD XRF
EPMA IMA
XRD EPMA

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

EPM ESCA
IRRIS
EMPP AES

玻璃表面和表面处理

王承遇 陶 瑛 编著

中国建材工业出版社

(京)新登字 177 号

内 容 简 介

玻璃的表面状态对玻璃的性能有很大影响,运用表面处理技术,可进行玻璃表面的改性。本书介绍和论述了玻璃表面的研究方法、表面结构和表面性质,以及表面洁净、增强、涂膜、装饰等表面处理技术;既有玻璃表面物理化学的基本理论,也有这些理论的开发和应用;同时,还介绍了国内外表面处理技术的新进展,包括作者多年来从事玻璃的离子注入、离子扩散和风化方面的研究成果。本书不是“按方配药”地介绍表面处理技术,而是从理论上阐述“处方”的原理,具有较高的学术水平和实用价值。可供建材、轻工等系统从事玻璃科研、生产的工程技术人员以及大专院校有关专业的广大师生阅读参考。

玻璃表面和表面处理

王承遇 陶 瑛 编著

责任编辑 赵从旭

中国建材工业出版社出版

(北京市百万庄国家建材局内 邮政编码 100831)

新华书店科技发行所发行 各地新华书店经售

机械部经济信息中心激光照排

北京计量印刷厂印刷

*

开本:787×1092毫米 1/32 印张:12.0 字数:350千字

1993年11月第1版 1993年11月第1次印刷

印数:1-3 000册 定价:14.00元

ISBN 7-80090-109-2/TU·17

前 言

玻璃的表面状态对玻璃的许多性质,如硬度、强度、光学性能、电学性能、化学稳定性等均有很大的影响。60年代以来,国内外学者运用表面测试技术对玻璃的表面结构和表面性质进行了研究,并且运用表面处理技术,进行玻璃表面改性,取得了很大的进展,有些表面处理技术,如热端和冷端喷涂、电浮法、化学钢化,已建立了生产线,可连续化、自动化生产。利用玻璃表面的化学活性,研制了微孔玻璃作催化剂载体,利用玻璃表面的生物活性,研制了酶载体和人体材料的生物玻璃。

80年代以来,我国玻璃工作者在玻璃表面的研究和应用方面都取得很大成绩。我们进行了玻璃中的离子扩散、离子注入和风化方面的研究,同时还进行了玻璃表面增强和装饰等开发性的研究。为了教学和科研的需要,曾参考了国外玻璃表面物理化学及表面处理方面的专著以及期刊方面的论文,并结合实际情况,编写了《玻璃表面物理化学》的教材。考虑到国内广大科技人员的需要,在《玻璃表面物理化学》教材中删去了一部分数学推导,增加了表面处理等实际应用的内容,编成了《玻璃表面和表面处理》一书。

《玻璃表面和表面处理》一书,包括了玻璃表面研究方法、表面结构和表面性质以及表面洁净、增强、涂膜、装饰等表面处理技术,既有玻璃表面物理化学的基本理论,也有这些理论的开发和应用。我们参考了国外有关玻璃表面物理化学和表

EA055/115 04

面性质方面的专著,介绍了国内的研究和应用的成果,其中也包含我们在国内外发表的论文和研究成果。从基本概念入手,阐述了玻璃表面物理化学的理论,避免大段的数学推导,同时将表面理论应用于实际,介绍国内外表面处理技术的新进展。本书可作为大专院校无机非金属材料专业和硅酸盐专业的教学参考书,也可供从事科技和生产的工程技术人员参考。由于本书不是“按方配药”地介绍处理技术,而是从理论上阐述“处方”的原理,所以特别适合工程技术人员学习使用。

在短短十几万字的一本书内,要阐述玻璃表面的全部理论和处理方法是不可可能的,本书只能介绍玻璃表面的基本理论和常用的处理方法。至于玻璃表面的生物活性和生物玻璃,一般表面物理化学书中均未列入,本书也未作介绍,读者可参阅专门文献。

我国玻璃工业已有 70 年的历史,新中国成立、特别是改革开放以来,我国玻璃工业已有了长足的进步和较大的发展,平板玻璃产量已跃居世界首位,但由中央级出版社正式出版玻璃工业的书籍还比较少。《玻璃表面和表面处理》一书得以出版,这要感谢中国建材出版社领导和有关同志的鼎力支持。

由于水平有限,书中难免有错误和不足之处,请读者指正。

编著者

1993 年 10 月于大连

目 录

第一章 玻璃表面的研究方法	(1)
第一节 表面研究方法的基本原理	(1)
一、 电子激发源	(2)
二、 离子激发源	(3)
三、 电磁波激发源	(4)
第二节 各种表面研究方法的特点	(5)
第三节 各种表面研究方法在玻璃中的应用	(11)
一、 扫描电镜(SEM)	(11)
二、 电子探针(EPMA、EPA)	(14)
三、 俄歇电子能谱(AES)	(22)
四、 离子探针(IMA)	(24)
五、 背离子散射谱(RBS)	(30)
六、 光电子能谱(XPS)	(34)
七、 红外反射谱(IRRS)	(37)
第二章 玻璃的表面结构	(45)
第一节 玻璃的表面能	(46)
一、 液态和固态的表面能	(46)
二、 玻璃的表面能	(50)
第二节 玻璃表面的化学组成	(54)
一、 平板玻璃表面组成	(55)
二、 瓶罐玻璃表面组成	(59)
三、 玻璃纤维表面组成	(62)

第三节	玻璃的表面结构	(63)
第三章	玻璃表面的吸附	(75)
第一节	表面吸附的类型	(75)
一、	物理吸附和化学吸附	(75)
二、	等温吸附与等压吸附	(78)
三、	Langmuir 吸附方程和 BET 吸附方程	(80)
第二节	玻璃表面对气体的吸附	(83)
第三节	玻璃表面对水的吸附	(88)
第四节	玻璃表面对其他物质的吸附	(98)
一、	玻璃表面对溶液的吸附	(98)
二、	玻璃表面对有机物的吸附	(99)
第四章	玻璃表面的化学反应	(107)
第一节	玻璃表面被侵蚀类型	(107)
第二节	玻璃表面与水反应	(109)
一、	玻璃受水侵蚀的动力学	(111)
二、	玻璃受水侵蚀的热力学	(119)
第三节	玻璃表面与酸反应	(123)
一、	玻璃被酸侵蚀机理	(125)
二、	影响玻璃耐酸性的因素	(126)
第四节	玻璃表面与碱反应	(133)
一、	玻璃被碱侵蚀机理	(133)
二、	影响玻璃耐碱性的因素	(134)
第五节	玻璃表面的风化	(141)
一、	玻璃风化的机理	(141)
二、	影响玻璃风化的因素	(145)
三、	表面风化产物	(149)
第五章	玻璃表面的光学、电学、力学性质	(154)

第一节	玻璃表面的光学性质	(154)
一、	玻璃表面粗糙度对光反射和透射的影响	(154)
二、	玻璃界面上光的反射率	(157)
三、	玻璃表面组成对反射和折射的影响	(164)
第二节	玻璃表面的电学性质	(167)
第三节	玻璃表面的力学性质	(175)
一、	玻璃表面的微裂纹	(175)
二、	玻璃表面对力学性质的影响	(183)
第六章	玻璃表面的离子扩散和离子注入	(190)
第一节	扩散的机理和动力学	(190)
一、	扩散机理	(194)
二、	扩散动力学	(197)
第二节	离子自扩散	(202)
第三节	离子互扩散(离子交换)	(202)
一、	互扩散系数	(202)
二、	互扩散(离子交换)后的性质	(204)
第四节	离子注入	(210)
一、	离子注入的机理	(210)
二、	离子注入方法	(213)
三、	离子注入对玻璃性质的影响	(215)
第七章	玻璃表面的润湿性、洁净和冷加工	(224)
第一节	玻璃表面的润湿性	(224)
一、	影响玻璃表面润湿性能的主要因素	(225)
二、	接触角的滞后现象	(229)
第二节	玻璃表面的洁净	(230)
一、	玻璃表面清洁度的检验	(231)
二、	玻璃表面的洁净方法	(232)

第三节	玻璃表面的冷加工	(237)
一、	机械研磨与抛光	(237)
二、	酸抛光	(240)
三、	化学抛光	(244)
四、	蚀刻	(244)
第八章	玻璃表面增强	(247)
第一节	玻璃的热处理增强	(247)
一、	淬冷法	(248)
二、	加热拉伸	(252)
第二节	玻璃离子交换增强(化学钢化)	(252)
第三节	玻璃表面化学处理	(260)
一、	酸洗法	(260)
二、	脱碱处理	(264)
第四节	玻璃表面涂层	(266)
一、	涂层分类	(266)
二、	热端涂层	(267)
三、	冷端涂层	(269)
第九章	玻璃表面涂膜	(275)
第一节	玻璃表面涂膜的方法	(276)
第二节	玻璃表面光学膜	(286)
一、	增透膜(减反射膜)	(286)
二、	反射膜	(289)
三、	分光膜与滤光膜	(290)
第三节	玻璃表面热反射膜	(291)
一、	热反射玻璃的反射、遮蔽与传导特性	(292)
二、	热反射膜的组成、性能与涂膜方法	(292)
第四节	玻璃表面导电膜	(295)

第五节	玻璃表面憎水膜	(299)
第十章	玻璃表面装饰	(302)
第一节	玻璃表面膜着色	(302)
一、	气相沉积虹彩	(303)
二、	金属树脂盐喷涂热解	(304)
三、	热喷涂金属盐类	(306)
四、	溶胶凝胶法浸涂	(311)
第二节	玻璃表面扩散着色	(313)
一、	扩散着色机理	(313)
二、	扩散着色工艺	(319)
第三节	玻璃表面堆釉(浮雕)	(324)

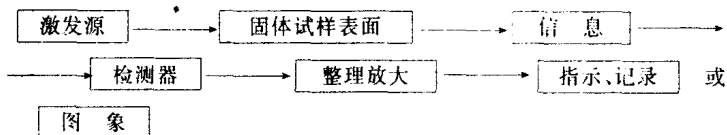
第一章 玻璃表面的研究方法

本世纪进入 60 年代以后,各种现代测试技术迅速发展,研究物质的手段,已从测量宏观性质,跃入到直接观察微观世界。对于固体表面研究的各种手段,随着超高真空科学的发展而更趋完善(大部分表面研究方法需在真空状态下工作)。由于玻璃在常温下都是固体,所以固体表面的近代研究方法,基本都可应用来研究玻璃表面。

第一节 表面研究方法的基本原理

近代固体表面的各种研究方法,基本以各种不同的物理方法来测定物质表面的元素组成,了解表面原子或分子间的作用(结构)以及空间的配置、形态等等。实验的特点是通过各种电磁波或其他粒子和研究的对象的表面相互作用之后产生吸收、发射、偏振、干涉等现象,将这些信息检测、放大,从而可了解到固体表面原子的组成、分布,电子结构等等。

这些物理实验方法的基本形式为:



使用的激发源(也称探针)有离子、电子、光子、中性粒子等,与固体表面相互作用后产生各种信息。

一、电子激发源

激发源为电子时,一般用热钨丝在阴极发射出的电子束(称电子枪),经阳极加速作用之后,具有很高的动能,它通过电磁透镜的聚焦作用,形成直径为几微米甚至小到几百埃的电子束,入射到样品表面,即与样品表面材料相互作用,产生各种信息,如图 1-1 所示。

1. 背反射电子

也称反向散射电子,是入射电子受到样品组成中原子核外电子作用碰撞后发生运动方向改变的电子,这是一次电子,是观察固体表面状态的主要信息。质量大的原子,其核外电子的数量多,导致背散射电子能量大,显象管上图象较亮;质量小的轻原

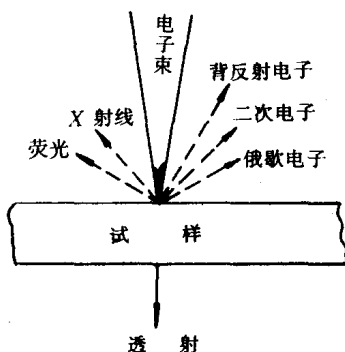


图 1-1 电子束与样品相互作用示意图

子,背散射电子能量小,图象较暗。所以背散射电子不但可以反映样品表面状态,还可定性地反映原子的分布状态。由于样品原子散射作用,背散射电子图象的分辨率稍低,为 500—2000 Å。

2. 二次电子

它是入射电子和样品材料相互作用时,从样品原子上激发出的电子。它的动能较小,一般只有 50eV 左右,而且是从表面 500 Å 左右厚度内激发出来的,受原子散射作用小,分辨率高,约 100 Å。

3. 俄歇电子

也是二次电子,是法国人俄歇(Auger)发现的,它的动能具有一定的特征值,这是由于原子内部发射出的电子,具有对应元素种类的固有能量,所以从各种原子上激发出的俄歇电子,就有各自的特征值:又因为它的动能小,只能从表面附近几个原子层厚度内激发出来,因而它是反映样品最表面状态的重要信息,可显示表面化学元素分布及吸附状态等。

4. 特征 X 射线

入射电子束和样品表面作用时,从样品原子中激发出 X 射线,它的波长或能量与样品原子序数有关,因而用作元素分析。

5. 透射电流

样品很薄时,入射电子能穿透它,将这部分电子收集起来形成透射电流,用以研究样品的形貌与结构。

二、离子激发源

当激发源为离子时,一般采用双等离子体型离子枪。离子枪工作时,气体进口处引入适量可产生所需离子的气体,然后在阳极和阴极间施加一定电压,使电子由阳极射出,在阴极和阳极间激发放电以产生等离子体,离子束由阳极射出口引出,再经静电透镜聚焦,形成直径小于 $100\mu\text{m}$ 的离子束,离子束的最小直径能得到 $1-2\mu\text{m}$ 。离子束入射到样品表面,与样品表面材料相互作用

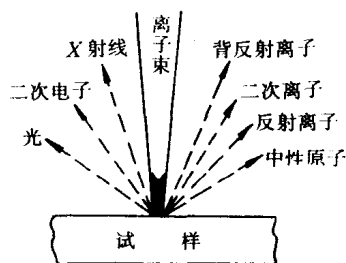


图 1-2 离子束与样品相互作用示意图

用,产生的信息,见示意图 1-2。

1. 反射离子

为低能($<10\text{keV}$)离子照射时,碰撞样品后反射的一次离子。测量一定方向上的反射离子能量,可分析表面单原子层元素,也能鉴定表面结构。

2. 背反射离子

当数兆电子伏的高能离子照射样品后,与近表面的原子相碰撞,就产生反向弹性散射离子,即为背反射离子,也称背散射离子。测量离子的能量,能确定碰撞原子的种类,可作元素分析和纵向浓度分布分析。

3. 二次离子

入射离子与样品表面原子作用后,从样品原子上溅射出的离子称二次离子,也是反映样品表面元素组成的信息。

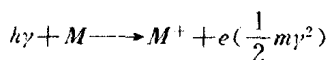
4. 二次电子

用低能离子照射,从表面产生的二次电子,测定其能量,可获得表面的电子状态和吸附状态信息。

三、电磁波激发源

当电磁波激发源照射样品后,样品表面分子内束缚在各种量子化能级上的电子被电离而打出外部,如图 1-3 所示,高能 X 射线作光源,可以激发出内层电子,紫外光源可激发出价电子。

能量为 $h\nu$ 的光源照射样品,将分子 M 的某些能级的电子 e 轰击出来:



分析被打出的电子的动能,求出分子或其他化学结合能的能级分布,可获得表面原子的种类、价电子态或束缚态的信息。

激发源能量不同,对物质表面原子的作用不同,获得的信息也就不同,所以固体表面研究在使用不同激发源和不同的信息检测系统方面,就有许多类型和许多方法。

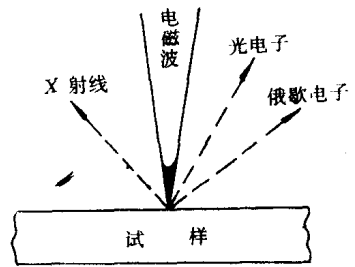


图 1-3 电磁波与样品相互作用示意图

第二节 各种表面研究方法的特点

各种表面研究方法虽都是用于研究固体表面,但内容十分不同,有的可进行固体表面的原子排列、微观结构的研究;有的可进行单原子层的元素分析;有的可进行微区微量分析;有的可进行深度方向的浓度分布分析等等。还没有一种研究方法可以包罗固体表面研究的所有内容,所以在选择表面研究方法时,必须考虑研究对象的类型、所需测试内容、目的等,以便测试数据比较准确。为了更全面地研究物质的表面状态,常采用多种方法。此外,有的方法对试样表面还有破坏性。

各种表面研究方法的特点及测试内容,列于表 1-1^[1-4]。

上述研究方法,有的还可以组合起来,既可合用一些部件,节约成本与占地面积,又可获得更好的效果。例如 SEM 带 AES 也称 SAM; SEM 带 EPMA; SEM 带 ESCA, 不仅能观察表面形态,又能进行微区分析,分析深度仅 10—20 Å。如果用 SEM 带 EDX, 则分析区域可进一步缩小,只要原子序数大于

表 1-1 表面研究方法特性

代号 (简称)	全 称	激发源	信息	测试范围	测试 深度	分辨率 或灵敏度	测试研究内容
TEM (电镜)	Transmission Electron Microscope 透射式电子显微镜	电子束 100keV —1MeV	透射 电子		1000 Å	50—100 Å 最高 3 Å	微观结构、组织形貌
SEM (扫描电镜)	Scanning Electron Microscope 扫描电子显微镜	电子束	二次 电子	400 Å	1.5µm	100 Å	表面形态、断面特征、玻璃分 相、表面析晶等显微结构
EPMA (电子探针)	Electron Probe X-ray Microanalyzer 电子探针 X 射线显微分析仪或 Electron Beam Microprobe 电子束探针或 Electrom Probe Analysis 电子探针分析或 X-ray Microanalysis X 射线显微分析	电子束 10—30keV	X 射线	1—10µm	1.5µm	10 ⁻⁴ (万分之一)	微区表面成分元素定性、定 量分析(对试样非破坏性)、 轻元素不能分析,即原子序 数大于 4 的元素才可分析。 痕量成分也不能分析
IMA (离子探针) 或 IMMA 或 SIMS	Ion Microprobe Analysis 离子显微探针分析或 Ion Microprobe Mass Analysis 离子显微探针质谱分析或 Secondary Ion Mass Spectroscopy 二次离子质谱	离子束 1—20keV	二次 离子	1—100µm 最大几个 mm ²	10—100 Å	微区灵敏度 为 1ppm…… 1ppb (10 ⁻⁶ —10 ⁻⁹)	表面元素分析、痕量和超纯 物质的分析,包括氢在内的 轻元素均可分析。可研究扩 散、表面成分分析、纵向浓度 分布(对试样表面有破坏性)

续表 1-1

代号	全 称	激发源	测试范围	测试深度	分辨率 或灵敏度	测试研究内容
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy X射线光电子能谱	软 X 射线	1—10mm	20—100Å	10 ⁻¹⁸ g	探查原子激发态的能量变化, 固体表面化学键的变化, 固体表面的化学结合态
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis 化学分析电子能谱	X 射线	几个 mm ²	5—20Å	10 ⁻² —10 ⁻³	表面化学分析
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy 紫外光电子能谱	紫外线	几个 mm ²	1—10 个 原子层		可研究固体表面吸附状态, 定性了解表面化合物的特征
AES	Auger Electron Spectroscopy 俄歇电子能谱	电子束 —3keV		10—20Å 1—4 个 原子层	0.1%—0.5%	表面化学分析, 结合能, 离子价态
IRRS	Infrared Reflection Spectroscopy 红外反射光谱	红外线	10cm ²	0.2— 0.5µm		玻璃表面结构, 表面腐蚀的研究, 鉴别物质的组成等
EPM	Elliptical Polarisation Meter 椭圆偏光仪	光子		10 ⁻¹⁰ Å	10Å	各种薄膜和其他界面不均匀膜的厚度, 薄膜折射率, 表面层缺陷等
XRD	X-ray Diffraction Method X 射线衍射	光子 (X 射线)				晶体结构, 物相定性分析