



# 表面工程

主编 刘新田

河南大学出版社

**图书在版编目(CIP)数据**

表面工程/刘新田主编. —开封:河南大学出版社,  
2000.7

ISBN 7-81041-759-2

I. 表… II. 刘… III. 金属表面保护 IV. TG17

中国版本图书馆CIP数据核字(2000)第27258号

责任编辑:王 慧

责任校对:雪 丰

装帧设计:王四朋

---

出版发行:河南大学出版社

河南省开封市明伦街85号 (475001)

0378-2865100

排版:河南大学出版社电脑照排室

印刷:郑州毛庄印刷厂

版次:2000年7月第1版

印次:2000年7月第1次印刷

开本:850×1168 1/32

印张:10.25

字数:257千字

印数:1—3000册

定价:15.00元

## 内 容 简 介

本书阐述了表面工程的基本概念和理论,就表面工程中所涉及的各类处理技术,尤其是近年来国内外发展起来的表面处理新技术及新工艺进行了集中论述。全书主要包括金属表面的物理化学特点、表面预处理、特种电镀、化学镀、热喷涂、热渗镀、金属的氧化与着色、真空镀与气相镀、激光束、离子束及电子束技术等内容。书中既介绍了各种不同处理技术的基本原理,又介绍了成熟的生产技术。

本书可供从事表面处理工作的科研和工程技术人员参考,也可作为大专院校相关专业学生的教材。

# 前 言

表面工程涉及材料、冶金、机械、化工、能源等诸多工程领域。它既是一门具有很高实用价值的基础技术学科，又是一门具有很多问题需要进行深入研究和探讨的边缘学科。

近几十年来，各行各业对材料的性能，尤其是材料的表面性能，如耐磨、耐蚀、耐热、电磁及光学等性能的要求不断提高，传统的材料表面改性技术及手段已无法满足要求。同时，人们也希望通过对材料进行表面改性，以达到用普通材料代替昂贵材料的目的。因而，表面改性迅速成为一门极具研究和应用价值的学科，许多新的表面改性技术相继出现，传统的表面改性技术也不断地得到改进和完善，从而大大丰富和发展了在 60 年代末已基本形成的表面工程学。

考虑到本书既面向广大从事表面处理工作的科研和工程技术人员，又要适合大专院校相关专业的学生作为教材，因此，编写内容必须既要有实用性、指导性，又要有较系统的理论阐述。因而，本书在首先阐述了表面工程这一问题的基本概念和理论之后，就表面工程中所涉及的各类处理技术的原理、工艺特点及应用范围均进行了论述。对于近一二十年来发展起来的新工艺、新技术，使用了较大篇幅。

全书共 10 章，其中第一、四章由王西科编写，第二、九章由孙玉福编写，第三章由李永刚编写，第五章由杨占胜编写，第六、七章由刘新田编写，第八、十章由黄金亮(洛阳工学院)编写。

在编写过程中，编者参阅了大量的文献资料，引用了许多作者的新的、卓有成效的研究成果，同郑州工业大学材料系及洛阳工学

院材料系的有关教师进行了交流讨论,在此对这些作者和同事一并致以诚挚的感谢。

由于表面工程涉及的范围广、内容多,虽经几位编者相互认真审读,但限于编者水平,不当甚至错误之处定属难免,殷切希望读者给予批评指正。

刘新田

2000年4月于郑州工业大学

# 目 录

<b>第一章 表面工程学的某些基础理论</b> .....	( 1 )
1.1 固体材料的表面 .....	( 1 )
1.2 金属腐蚀基础 .....	( 9 )
1.3 金属磨损基础 .....	( 16 )
<b>第二章 表面清洗</b> .....	( 23 )
2.1 概述 .....	( 23 )
2.2 除锈 .....	( 25 )
2.3 除油 .....	( 30 )
<b>第三章 特种电镀</b> .....	( 39 )
3.1 电镀理论基础 .....	( 39 )
3.2 复合电镀 .....	( 46 )
3.3 塑料及其他非金属上的电镀 .....	( 60 )
3.4 特种材料上的电镀 .....	( 77 )
<b>第四章 化学镀</b> .....	( 89 )
4.1 概述 .....	( 89 )
4.2 化学镀镍 .....	( 90 )
4.3 化学镀铜 .....	( 107 )
4.4 化学镀银 .....	( 113 )
<b>第五章 热喷涂技术</b> .....	( 118 )
5.1 概述 .....	( 118 )
5.2 热喷涂一般原理 .....	( 120 )
5.3 热喷涂预处理 .....	( 123 )
5.4 热喷涂工艺及设备 .....	( 127 )

5.5	喷焊 .....	(150)
5.6	热喷涂用材 .....	(151)
5.7	涂层的选择和涂层系统的设计 .....	(158)
<b>第六章</b>	<b>热渗镀技术</b> .....	(166)
6.1	概述 .....	(166)
6.2	渗镀原理 .....	(172)
6.3	热渗镀铝 .....	(188)
6.4	热渗镀锌 .....	(197)
6.5	渗铬 .....	(203)
6.6	渗硼 .....	(207)
6.7	二元、多元共渗 .....	(213)
6.8	新发展的特种多元渗层 .....	(218)
<b>第七章</b>	<b>化学转化膜</b> .....	(222)
7.1	概述 .....	(222)
7.2	化学氧化处理 .....	(222)
7.3	铝及铝合金的阳极氧化 .....	(227)
7.4	磷化处理 .....	(235)
7.5	铬酸盐处理 .....	(238)
<b>第八章</b>	<b>金属表面着色</b> .....	(242)
8.1	金属表面着色原理 .....	(242)
8.2	铝和铝合金的着色 .....	(245)
8.3	不锈钢的着色 .....	(249)
8.4	铜及铜合金的着色 .....	(251)
<b>第九章</b>	<b>气相沉积</b> .....	(254)
9.1	概述 .....	(254)
9.2	蒸发镀 .....	(256)
9.3	阴极溅射 .....	(261)
9.4	离子镀 .....	(266)

9.5 化学气相沉积 .....	(269)
<b>第十章 激光束、电子束和离子束表面改性 .....</b>	<b>(276)</b>
10.1 概述 .....	(276)
10.2 激光束表面改性 .....	(277)
10.3 电子束表面改性 .....	(302)
10.4 离子束表面改性 .....	(307)
<b>参考文献 .....</b>	<b>(315)</b>



# 第一章 表面工程学的某些基础理论

## 1.1 固体材料的表面

固体材料是工程技术中最普遍使用的材料。按照材料特性,可将它分为金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料三类。金属材料包括各种纯金属及其合金。塑料、合成橡胶、合成纤维等称为有机高分子材料。还有许多材料,如陶瓷、玻璃、水泥和耐火材料等,统称为无机非金属材料。

固体材料的表面有着和固体体内不同的特点,人们为此做了大量的研究工作,形成了一个新的科学领域——表面工程学。它是当今世界上最活跃的学科之一。

固体表面是固体材料与气体或液体的分界面,它实际上是凝聚态对气体或真空的一种过渡,它通常由凝聚态物质靠近气体或真空的一个或几个原子层(0.5~10nm)组成。

### 1.1.1 表面结构

#### 一、理想表面结构

理想表面是一种理论上的结构完整的二维点阵平面。这里忽略了晶体内部周期性热场在晶体中断的影响,也忽略了表面上原子的热运动以及出现的缺陷和扩散现象,又忽略了表面外界环境的作用等,因而把晶体的解理面认为是理想表面。

#### 二、清洁表面结构

晶体表面是原子排列面,有一侧无固体原子的键合,形成了附

加的表面能。从热力学来讲,表面附近的原子排列总是趋于能量最低的稳定状态。达到这个稳定状态的方式有两种:一是自行调整,原子排列情况与材料内部明显不同;二是依靠表面的成分偏析和表面对外来原子或分子的吸附以及这两者的相互作用而趋向稳定态,因而使表面组分与材料内部不同。

严格地讲,清洁表面是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一系列物理、化学效应的表面。因此,制备清洁表面是很困难的,而在几个原子层范围内的清洁表面,其偏离三维周期性结构的主要特征应该是表面弛豫、表面重构以及表面台阶结构。

### 1. 表面弛豫

晶体的三维周期性在表面突然中断,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。表面上原子的这种位移(压缩或膨胀)称为表面弛豫。

表面弛豫的最明显处是表面第一层原子与第二层原子之间距离的变化。越深入体相,弛豫效应越弱,并且是迅速消失,因此,通常只考虑第一层的弛豫效应。这种弛豫能改变键角,但不影响表面单胞(二维),故不影响低能电子衍射(LEED)图像。

### 2. 表面重构

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,这种表面结构的变化称为重构。表面重构与表面悬挂键有关,这种悬挂键是由表面原子价键的不饱和而产生的。当表面吸附外来原子而使悬挂键饱和时,重构必然发生。

### 3. 表面台阶

清洁表面实际上不会是完整表面,因为这种原子级和平整表

面的熵很小,属热力学不稳定状态,因此,清洁表面必然存在台阶结构等表面缺陷。这些表面缺陷包括平台、台阶和扭折。

### 三、实际表面结构

实际表面是我们通常碰到的表面,它与清洁表面相比较,有下列一些重要特点。

#### 1. 机械加工过的表面

经过切削、研磨、抛光的固体表面似乎很平整,然而用电子显微镜进行观察,可以看到表面有明显的起伏,有无数多的沟槽和孔隙。

加工面在结晶学上应有一定的晶面和一定的晶向,因此,在 $10^{-3}$ cm 的深度内有倾向于滑移方向的纤维组织出现。在表层10nm 深度内,通过电子衍射发现有一非晶态薄层,称为拜尔贝(Bellby)层,这是加工工具与表面摩擦形成的,或者是因研磨时研磨剂粉末嵌入引起的。

由于打磨,加工表面的局部被扭曲变形,表面可以有大量的活性晶格点,因此,这种表面常常比电解抛光或低温退火预处理后的表面更活泼。

机加工后,除了表面产生拜尔贝层之外,还存在着各种残余应力,它按作用范围大小可分为宏观内应力和微观内应力两类。材料经过不均匀塑性变形后卸载,就会在内部残存作用范围较大的宏观内应力。许多表面加工处理能在材料表层产生很大的残余应力,焊接也能产生残余应力。材料受热不均匀或各部分热胀系数不同,在温度变化时就会在材料内部产生热应力,它也是一种内应力。

#### 2. 表面氧化、吸附和沾污

固体与气体的作用有三种形式:吸附、吸收和化学反应。吸附是固体表面吸引气体与之结合,以降低固体表面能的作用;吸收是固体的表面和内部都容纳气体,使整个固体的能量发生变化;化学反应是固体与气体的分子或离子间以化学键相互作用,形成新的

物质,整个固体的能量发生显著的变化。

当固体表面暴露在一般的空气中就会吸附氧或水蒸汽,甚至在一定的条件下发生化学反应而形成氧化物或氢氧化物。金属在高温下的氧化是一种典型的化学腐蚀,形成的氧化物大致有三种类型:一是不稳定的氧化物,如金、铂等的氧化物;二是挥发性的氧化物,如氧化钼等,它以恒定的、相当高的速率形成;三是在金属表面上形成一层或多层的一种或多种氧化物,这是经常遇到的情况。例如,铁在高于  $560^{\circ}\text{C}$  时生成三种氧化物:外层是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;中层是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ;内层是溶有氧的  $\text{FeO}$ ,是一种以化合物为基的缺位固溶体,称作郁氏体。

金属表面除了氧化膜之外,构造也比较复杂,在合金中软的组分往往易于分布在表面上。例如,高碳钢在摩擦中会有较多的石墨覆盖在表面上。此外,杂质有时也易于富集到表面上。例如,通过俄歇谱仪已经证明,把铁加热到  $600^{\circ}\text{C}$  时,硫会向表面扩散,甚至可完全覆盖表层。

### 1.1.2 固体表面的物理吸附和化学吸附

因为物体表面上的原子或分子的力场是不饱和的,因此,就有吸引其他分子的能力,这就是所谓的吸附作用。吸附是固体表面最重要的性质之一。

#### 一、固体对气体的吸附

固体表面对气体的吸附可分为物理吸附和化学吸附两类。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。因此,两种吸附所放出的热量也大小悬殊,物理吸附热的数值和液化热相似,约为几千  $\text{J/mol}$ ;而化学吸附热则和化学反应热相似,一般大于  $4.2 \times 10^4 \text{J/mol}$ 。物理吸附一般无选

择性,只要条件合适,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,即前者是可逆的,后者是不可逆的。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。

有时也会出现化学吸附和物理吸附同时存在的现象,如玻璃对氢气的化学吸附,吸附热仅为  $12.6 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  吸附  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$ ,可在  $-183^\circ\text{C}$  于 2min 内达到吸附平衡,但是吸附热却高达  $53.34 \times 10^3 \text{ J/mol}$ 。事实上,范德华力和化学键力本质上都起源于电性,因此,不可能有截然的分界线,以上现象也是正常的。

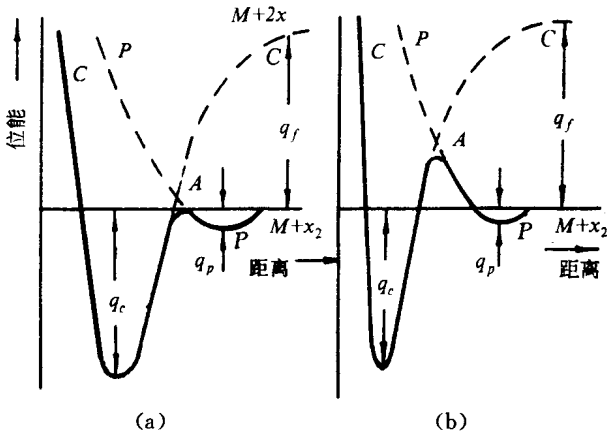


图 1-1 物理吸附和化学吸附的位能曲线

图 1-1 是分子被固体表面吸附的位能变化曲线,曲线  $P-P$  表示分子  $x_2$  接近表面(物理吸附)时的位能变化,线的最低点表示物理吸附能,距离相当于表面原子和吸附物质分子的范德华半径之

和。曲线  $C-C$  表示两个  $x$  原子接近表面(化学吸附)时的位能变化。在远离表面时曲线与横轴的距离  $q_f$  为  $x_2$  的解离能。倘若气体分子  $x_2$  不先通过物理吸附而直接发生化学吸附,  $x_2$  首先要进行解离, 然后沿  $C-C$  曲线而变化, 能谷即为化学吸附的吸附能  $q_c$ 。显然, 化学吸附的吸附能(热)大, 而且发生在更靠近固体表面处。从图中还可看出, 曲线  $P-P$  和  $C-C$  在  $A$  点相交, 故吸附过程可以从  $P-P$  线落入  $C-C$  线, 而且实际上两条位能曲线混在一起并因波动力学的效应而使曲线相交区变圆滑了。由图可知, 先物理吸附再发生化学吸附要比先解离再发生化学吸附容易得多, 因此, 化学吸附前往往都先发生物理吸附。实践中, 因物系不同,  $P-P$ 、 $C-C$  曲线形状也有区别。在图 1-1(a)所示的情况下, 一个被物理吸附的分子只需很小的激活能就可以转变为化学吸附, 而在图 1-1(b)所示的情况下, 则需要较大的激活能才会转变为化学吸附。

## 二、固体对液体的吸附

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。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。

固体对液体的吸附与对气体的吸附的另一个不同之处是溶液中至少有两个组分, 即溶剂和溶质, 它们都可能被吸附, 但被吸附的程度不同。倘若吸附层内溶质的浓度比本体相大, 称为正吸附。显然, 溶质被正吸附时, 溶剂必然被负吸附; 溶质被负吸附时, 溶剂必然被正吸附。在稀溶液中可以将溶剂的吸附影响忽略不计, 溶质的吸附就可以简单地如气体的物理吸附一样处理。而在溶液浓度较大时, 则必须把溶质的吸附和溶剂的吸附同时考虑。

固体表面的粗糙度及污染程度对吸附有很大影响,液体表面张力的影响也很重要。图 1-2 给出了表面张力和接触角的关系,显然

$$r_s = r_L \cos \theta + r_{SL} \quad (1-1)$$

式中:  $r_s$  为固体表面张力,  $r_L$  为液体表面张力,  $r_{SL}$  为固体和液体界面张力,  $\theta$  为接触角。  $\theta=0$  时为完全润湿,条件是:  $r_s \geq r_L + r_{SL}$ 。用 (1-2) 式表示  $r_{SL}$ , 有

$$r_{SL} = r_s + r_L - 2(r_s^d r_L^d)^{1/2} - I'_{SL} \quad (1-2)$$

式中:  $r_s^d$  和  $r_L^d$  分别为固体和液体表面的范德华力,  $I'_{SL}$  是由范德华力以外的力引起的界面相互作用的势能。

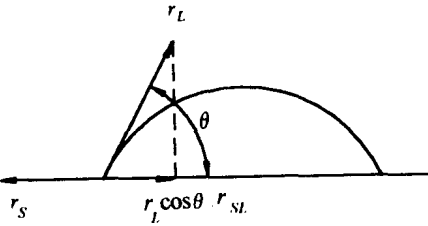


图 1-2 表面张力与接触角  $\theta$  的关系

把 (1-2) 式代入  $r_s \geq r_L + r_{SL}$  后, 完全润湿的条件可改写为  $2(r_s^d r_L^d)^{1/2} + I'_{SL} \geq 2r_L$ 。假定液体  $L$  是碳氢化物, 则  $I'_{SL} = 0$ ,  $r_L^d = r_s^d$ , 完全润湿的条件是  $r_s^d \geq r_L$ 。

一般认为,  $r_s \geq r_L$  是润湿的必要条件, 但不是充分条件。

此外, 液体和固体之间吸附粘结力  $I_{SL}$  可用下式表示:

$$I_{SL} = r_s + r_L - r_{SL} \quad (1-3)$$

由 (1-3) 式及 (1-1) 式可得

$$I_{SL} = r_L (1 + \cos \theta) \quad (1-4)$$

可见, 粘结力的大小与液体表面张力及接触角有关。例如, 金属和塑料的粘结、熔融状态, 塑料的接触角  $\theta$  愈小, 则  $I_{SL}$  愈大。

### 三、固体表面之间的吸附

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)。如将两根新拉制的玻璃丝相互接触,它们就会相互粘附,粘附功表示粘附程度的大小,其定义为

$$W_{AB}=r_A+r_B-r_{AB} \quad (1-5)$$

若  $W_{AB}=3\times 10^{-6}\text{J}/\text{cm}^2$ ,取表面力的有效作用距离为  $1\text{nm}$ ,则相当于粘结强度为  $30\text{MPa}$ 。两个不同物质间的粘附功往往超过其中较弱一物质的内聚力。

表面的污染会使粘附力大大减小,这种污染往往是非常迅速的。据说铁片若在水银中断裂,两裂开面可以再粘合起来;而在普通空气中就不行,因为铁迅速与氧气反应,形成一个化学吸附层。表面净化一般会提高粘结强度。

固体的粘附作用只有当固体断面很小并且很清洁时才能表现出来。这是因为粘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。虽然单位面积上的粘附力很大,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,两固体的粘附作用就会明显,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。因此,玻璃间的粘附只有新拉制的玻璃丝才能显示出来,用新拉制的玻璃棒就不行,因为后者接触面积太小,又是刚性的,不可能粘住。

根据上述说明,材料的变形能力大小,即弹性模量的大小,会影响两个固体表面的吸附力。就是说如果把两个物体压合,其柔软性特别重要,把很软的金属钢半球用  $1\text{N}$  的力压到钢上,则必须使用  $1\text{N}$  的力才能把它们分开。而把钢球换为铜球,球就会马上松开,铝和软铁的冷焊属于这方面的例子。锻焊中,常采用高温,因粘结强度只与表面自由能有关而与温度几乎无关,高温的主要作用



是降低材料的刚性,增加变形,从而增加接合面积。

## 1.2 金属腐蚀基础

### 1.2.1 腐蚀机理

表面处理的重要目的之一是防止金属的腐蚀,特别是防止黑色金属的腐蚀。因此,了解金属的腐蚀过程十分必要。

金属与环境组分发生化学反应而引起的表面破坏称为金属腐蚀。腐蚀主要是化学过程。可以把腐蚀过程分为两种可能的主要机理——化学机理和电化学机理。

化学腐蚀是根据化学的多相反应机理,金属表面的原子直接与反应物(如氧、水、酸)的分子相互作用。金属的氧化和氧化剂的还原是同时发生的,电子从金属原子直接转移到接受体,而不是在时间或空间上分开独立进行的共轭电化学反应。

金属和不导电的液体(非电解质)或干燥气体相互作用是化学腐蚀的实例。最重要的化学腐蚀形式是气体腐蚀,也就是金属的氧化过程(与氧的化学反应),或者是金属与活性气态介质(如二氧化硫、硫化氢、卤素、蒸汽和二氧化碳等)在高温下的化学作用。

电化学腐蚀是最常见的腐蚀。在自然条件上,如海水、土壤、地下水、潮湿大气、酸雨对金属的腐蚀通常是电化学腐蚀。

电化学腐蚀机理与纯化学腐蚀机理的基本区别是:电化学腐蚀时,介质与金属的相互作用被分为两个独立的共轭反应。阳极过程是金属原子直接转移到溶液中,形成水合金属离子或溶剂化金属离子。另一个共轭的阴极过程是留在金属内的过量电子被溶液中的电子接受体或去极化剂所接受而发生还原反应。电化学腐蚀的模型如图 1-3 所示。

综上所述,金属的腐蚀是由氧化反应与还原反应组成的腐蚀