

高等学校材料类专业基础课系列教材

(第二版)

材料表面

CAILIAO BIAOJIE MIAN

胡福增 陈国荣 杜永娟 / 编著

华东理工大学出版社

高等学校材料类专业基础课系列教材

(第二版)

材料表面

CAILIAO BIAOJIEMIAN

胡福增 陈国荣 杜永娟 / 编著

华东理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

材料表界面/胡福增,陈国荣,杜永娟编著.—2版.
上海:华东理工大学出版社,2007.2
(高等学校材料类专业基础课系列教材)
ISBN 978-7-5628-2024-6

I. 材... II. ①胡... ②陈... ③杜... III. ①工程
材料—表面—高等学校—教材②工程材料—界面—高等学校—
教材 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 002674 号

高等学校材料类专业基础课系列教材

材料表界面(第二版)

.....

编 著 / 胡福增 陈国荣 杜永娟

责任编辑 / 刘 强

封面设计 / 王晓迪

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号(200237)

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 15

字 数 / 360 千字

版 次 / 2001 年 6 月第 1 版

2007 年 2 月第 2 版

印 次 / 2007 年 2 月第 1 次

印 数 / 2001—7050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2024-6/TQ·113

定 价 / 28.00 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

第 2 版前言

本书出版已有四年,在这期间,科学技术有了很大发展,材料表界面研究也有许多新的进展,为了能在教材中体现这些内容,本书特做修订。

修订后本书的结构基本与原版相同:第 1 章为绪论,介绍表界面的概念及表界面研究的重要性;第 2 章、第 3 章、第 4 章为表界面的基础知识,分别介绍液体、固体及固-液的表界面理论以及表面化学的四大定理;第 5 章介绍表面活性剂;第 6 章到第 10 章是本书的重点,分别讲述高分子材料、无机材料、金属材料和复合材料的表界面。我们对以上各章都进行了精心的修订,有些章节完全重新编写,特别是第 10 章,将原“碳纤维复合材料的界面”和“有机纤维复合材料的界面”合并重写成“先进复合材料的界面”;原第 11 章“表面分析”因学时限制,这次修订予以删去。表界面科学博大精深,本书限于篇幅,不可能涉及表界面的方方面面,使用者可按需要取舍补充。

本书第 1 章、第 8 章由陈国荣同志修订,第 5 章由胡福增和王书忠同志修订,第 9 章由杜永娟同志修订,第 10 章由胡福增和郑安呐同志修订,其余各章由胡福增同志修订,并由胡福增同志统稿。尽管参加本书修订的同志在其所编写领域都有丰富的经验和科研成果,并为本书的修订付出了辛勤的劳动,但难免还存在许多不足之处。希望使用本教材的教师和材料科学、表面科学的专家提出宝贵的意见。

编 者

2007 年 1 月

第 1 版前言

材料产业已经成为国民经济中的支柱产业之一。任何材料都有与外界接触的表面或与其他材料区分的界面,材料表界面的结构和性能直接影响材料的整体性能。随着材料科学的迅速发展,材料表界面的研究也越来越受到国内外科学家的重视。有关材料表界面的文献资料浩若烟海,国内外每两年各召开一届材料表界面年会,并编辑成专著出版。有关金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料的期刊、会议论文集、专著等都刊有材料表界面的专题。

但是,材料表界面的教育落后于材料表界面科学的发展,也缺乏系统的材料表界面教材。虽然物理化学教科书中有关于表面化学的章节,表面物理化学也早已形成系统的教材和课程,但这只是基础的表界面教程,与材料科学的联系不够紧密。目前虽有几本材料表界面的专著,但往往是以一些相关学术会议为基础编辑而成的,缺乏系统性。这些专著对于从事材料表界面研究的工作人员很有参考价值,但用作初涉该领域学生的教材显然是不合适的。过细的专业划分使得金属材料、无机材料、高分子材料、复合材料学科的教育工作者往往只各自讲授一些本专业的材料表界面知识。在减少专业数、扩大专业面的教改趋势下,出现了办大材料专业的要求,因此迫切需要编写适合大材料专业要求的材料表界面教材。

我校开设有关材料表界面的课程已有十多年的历史,在复合材料专业本科课程“复合材料基体与界面”中,有关于表界面基础及增强纤维表面处理和复合材料界面理论的章节;高分子物理本科课程中,有高分子材料表界面的章节;无机材料物理化学本科课程中,有关于无机材料表界面的内容。有关材料的各专业均按自己需要选讲有关材料表界面的内容,但尚未形成一门系统的课程。为适应大材料专业的需要,我们编著了这本《材料表界面》教材,力求深入浅出地介绍表界面的基础知识和概念,着重材料表界面的应用基础及其应用实例,加强系统性和实用性,拓宽其覆盖面。

本书的结构安排如下:第 1 章绪论,介绍表界面的概念及表界面研究的重要性。第 2 章至第 4 章是表界面的基础知识,分别介绍液体、固体及固-液的表界面,讨论表面化学的四大定理。第 5 章介绍表面活性剂。第 6 章至第 9 章是本书的重点,分别讲述高分子材料、无机材料、金属材料和复合材料的表界面。最后一章则介绍表界面测试的进展。本书第 1、8、11 章由陈国荣同志编写,第 9 章由杜永娟同志编写,其余各章由胡福增同志执笔,全书由胡福增同志统稿。表界面科学博大精深,本书限于篇幅,不可能涉及表界面的方方面面,例如,表面的静电现象、金属基和陶瓷基复合材料的界面等重要内容本书未曾或很少涉及。本书的使用者可按需要取舍补充。

限于编者的水平,本书肯定存在许多不足之处,希望使用本教材的教师和其他材料科学界的专家、读者提出宝贵意见,以便今后改正。

编 者

2001 年 5 月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 基本概念	1
1.1.1 表、界面定义	1
1.1.2 表面能与表面张力	3
1.1.3 表面吸附	4
1.1.4 表面扩散传质	5
1.2 表、界面科学研究的发展过程	8
1.3 表、界面研究的重要性	8
第2章 液体界面	12
2.1 表面张力和表面自由能	12
2.2 表面张力的热力学定义	13
2.3 Laplace 方程	15
2.3.1 球面	15
2.3.2 任意曲面	15
2.4 液体表面张力的测定	16
2.4.1 毛细管法	16
2.4.2 最大气泡压力法	18
2.4.3 滴重法	18
2.4.4 吊环法	19
2.4.5 吊板法	20
2.5 Kelvin 公式	21
2.6 吉布斯(Gibbs)吸附等温式	22
2.6.1 溶液的表面张力	22
2.6.2 Gibbs 吸附等温式	24
* 2.6.3 Gibbs 吸附等温式的导出	26
* 2.6.4 Γ_2^1 的意义	29
2.6.5 Gibbs 等温式的应用	29
第3章 固体表面	33
3.1 固体的表面特性	33
3.1.1 固体表面分子(原子)的运动受缚性	33
3.1.2 固体表面的不均一性	33
3.1.3 固体表面的吸附性	35

3.2	固体表面的自由能	36
3.3	固-气界面吸附	37
3.3.1	吸附等温线	37
3.3.2	Langmuir 等温式	38
3.3.3	Freundlich 吸附等温式	41
3.3.4	BET 多分子层吸附理论	43
第4章	固-液界面	51
4.1	Young 方程和接触角	51
4.2	黏附功和内聚能	52
4.3	Young-Dupre 公式	53
4.4	接触角的测定方法	53
4.4.1	停滴法	54
4.4.2	吊片法	54
4.4.3	纤维对液体的接触角测定	54
4.5	接触角的滞后现象	56
4.5.1	前进角和后退角	56
4.5.2	由于表面粗糙性引起的滞后	56
4.5.3	由于表面不均匀性和多相性的滞后	57
4.5.4	表面污染	57
4.6	润湿过程的三种类型	58
4.6.1	黏附润湿过程	58
4.6.2	浸湿过程	59
4.6.3	铺展润湿过程	59
4.6.4	润湿过程的比较	60
第5章	表面活性剂	62
5.1	概述	62
5.1.1	表面活性剂的概念	62
5.1.2	表面活性剂分子的结构特点	62
5.2	表面活性剂的分类	65
5.2.1	阴离子表面活性剂	66
5.2.2	阳离子表面活性剂	67
5.2.3	两性表面活性剂	69
5.2.4	非离子型表面活性剂	69
5.2.5	其他表面活性剂	74
5.3	表面活性剂的物理、化学性能	76
5.3.1	亲疏平衡值(HLB)	76
5.3.2	相转型温度(PIT)	79
5.3.3	临界胶束浓度(CMC)	80
5.3.4	表面活性剂的溶解度	84

5.3.5	表面活性剂在溶液表面上的吸附	86
5.3.6	胶束的结构、形状和大小	89
第6章	高分子材料的表面张力	94
6.1	表面张力与温度的关系	94
6.2	表面形态对表面张力的影响	96
6.3	表面张力与相对分子质量的关系	97
6.4	表面张力与分子结构的关系	99
6.5	表面张力与内聚能密度	101
6.6	共聚和共混对表面张力的影响	104
6.6.1	无规共聚	104
6.6.2	嵌段与接枝共聚	105
6.6.3	共混	105
6.7	界面张力	105
6.7.1	Antoff 规则	105
6.7.2	Good-Girifalco 理论	106
6.7.3	几何平均法	109
6.7.4	调和平均法	110
6.8	临界表面张力	113
6.9	状态方程	113
6.10	固体聚合物表面张力的测试方法	114
第7章	聚合物的表面改性	116
7.1	电晕放电处理	116
7.2	火焰处理和热处理	117
7.3	化学处理	118
7.3.1	含氟聚合物	118
7.3.2	聚烯烃的液态氧化处理	120
7.4	臭氧氧化	121
7.5	低温等离子体处理	122
7.5.1	等离子体概述	122
7.5.2	等离子体处理对聚合物的表面的改性效果	124
7.5.3	等离子体处理效果的退化效应	126
7.6	表面接枝	126
7.6.1	概述	126
7.6.2	表面接枝聚合法	127
7.6.3	偶合接枝法	132
7.6.4	添加接枝共聚物法	133
第8章	金属材料的表面	135
8.1	概述	135
8.1.1	清洁表面	135

8.1.2	真实表面	135
8.2	金属的表面反应	136
8.2.1	超点阵	136
8.2.2	吸附、扩散与脱附	137
8.2.3	表面吸附态结构	137
8.2.4	表面反应	138
8.2.5	真空中金属的表面反应	139
8.3	常用气体在金属表面上的吸附	140
8.3.1	氢的吸附	140
8.3.2	氮的吸附	141
8.3.3	氧的吸附	141
8.3.4	一氧化碳的吸附	142
8.3.5	二氧化碳的吸附	143
8.3.6	碳氢化合物的吸附	143
8.4	金属的表面腐蚀	145
8.4.1	腐蚀与钝化	145
8.4.2	腐蚀的分类	147
8.4.3	防止金属腐蚀的方法	149
8.5	金属的表面改性	150
8.5.1	激光束表面改性	151
8.5.2	离子注入表面改性	153
8.5.3	表面镀膜改性	155
8.5.4	化学热处理(热扩渗)	158
第9章	无机非金属材料的表面	160
9.1	陶瓷的表面	160
9.1.1	陶瓷表面结构	160
9.1.2	陶瓷表面的特征与行为	167
9.1.3	表界面对陶瓷性能的影响和新材料开发	171
9.2	玻璃的表、界面	176
9.2.1	玻璃表面结构	176
9.2.2	玻璃表、界面的化学组成与化学反应	178
9.2.3	玻璃表面的性能及其改进	180
9.2.4	玻璃表面的表征	183
第10章	复合材料的界面	186
10.1	复合材料概述	186
10.1.1	聚合物基复合材料基体	187
10.1.2	增强材料	189
10.1.3	复合材料的界面	190
10.2	玻璃纤维增强塑料界面	191

10.2.1	玻璃纤维概述	191
10.2.2	偶联剂	193
10.3	先进复合材料的界面	201
10.3.1	高性能增强纤维	201
10.3.2	高性能纤维的表面处理	205
10.4	复合材料界面力学性能的特征	215
10.4.1	单丝压剪、压拉模型	215
10.4.2	单丝拔脱试验法	216
10.4.3	断片试验	217
10.4.4	界面黏结能测试	218
10.4.5	层间剪切强度	218
10.4.6	横向(或45°角拉伸)	219
10.5	复合材料界面理论	219
10.5.1	浸润性理论	219
10.5.2	化学键理论	220
10.5.3	过渡层理论	221
10.5.4	可逆水解理论	221
10.5.5	摩擦理论	222
10.5.6	扩散理论	222
10.5.7	静电理论	223
10.5.8	酸碱作用理论	223
参考文献		225

第 1 章 绪 论

材料的表、界面对材料整体性能具有决定性的影响。这是因为材料内部原子受到周围原子的相互作用是相同的,而处在材料表面的原子所受到的力场却是不平衡的,因此材料的表面与其内部本体,无论在结构上还是在化学组成上都有明显的差别。对于由不同组分构成的材料,组分与组分之间可形成界面,某一组分也可能富集在材料的表、界面上。即使是单组分的材料,由于内部存在的缺陷(如位错等),或者由于晶态的不同形成晶界,也可能在内部产生界面。从物理学角度讲,对材料表、界面现象的研究具有十分重要的意义。因为除非处于真空状态,否则材料总是通过其表面与不同介质(固、液、气)相接触的,因而各种材料的性能和制造过程(如腐蚀、老化、硬化、破坏、印刷、涂膜、粘接、复合等)都要受到表面特性的强烈影响。对于材料表、界面特性的深入研究必定有利于材料性能的改善及材料应用范围的扩大。因此研究材料的表、界面现象具有重要的意义。

1.1 基本概念

1.1.1 表、界面定义

在实际应用中,表、界面现象的研究对象通常为具有多相性的不均匀体系,即体系中一般存在两个或两个以上不同性能的相。表、界面则是指由一个相到另一个相的过渡区域。对于物质的三种状态,表、界面通常可以分为以下五类:固-气、液-气、固-液、液-液、固-固。气体和气体之间总是均相体系,因此不存在表、界面。习惯上把凝聚相和气相之间(固-气、液-气)的分界面称为表面,把凝聚相之间(固-液、液-液、固-固)的分界面称为界面。有时,表面与界面难以区分,但在固体内晶粒的界面可与表面明确区分,这些都显示了表面与界面的区别。

如前所述,表、界面是指相与相之间的过渡区域,因此表、界面区的结构、能量、组成等都呈现连续的梯度变化。由此可知,表、界面不是几何学上的平面,而是一个结构复杂、厚度约为几个分子线度的准三维区域。有时也将界面区当作一个相或层来处理,称作界面相或界面层。

1. 物理表面

在物理学中,一般将表面定义为三维的规整点阵到体外空间之间的过渡区域,这个过渡区域的厚度随材料的种类不同而异,可以是一个原子层或多个原子层。在此过渡区域内,周

期点阵遭到严重扰动,甚至完全变异。由此定义可以看出,物理界面是不同于两相的第三相。

(1) 理想表面

理想表面是指除了假设确定的一套边界条件外,系统不发生任何变化的表面。以固体为例,理想表面就是指表面的原子位置和电子密度都和体内一样。实际上,由于受 z 方向上原子排列周期性变化的作用,表面附近的电子波函数会发生畸变,动能高的电子能够穿透表面势垒而形成表面过剩电子,并和表面下未补偿的正电荷构成表面偶极层(亦称双电层)。这种偶极层同样也会因表面区原子位置发生的弛豫而形成。例如,在 NaCl 晶体中,半径较大的 Cl^- 形成面心立方堆积,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,形成表面偶极层。在许多金属氧化物中,也都存在双电层,这对吸附、润湿、腐蚀和烧结都有影响。因此在实际状况中,理想表面是不可能存在的。

(2) 清洁表面

清洁表面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。清洁表面是相对于受环境气氛污染的表面而言的,其表面的吸附质浓度被定义为单分子覆盖层的百分之几或更低。只有用特殊的方法,如高温热处理、离子轰击加退火、真空解理、真空沉积、场致蒸发等才能得到清洁表面。同时它还必须保持在 1.33×10^{-10} Pa 的超高真空下。

在清洁的表面上,可以发生多种与体内不同的结构和成分变化,如弛豫、重构、台阶化、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。所谓重构就是表面原子重新排列,形成不同于体内的晶面。台阶化是指出现一种比较有规律的非完全平面结构的现象。吸附和偏析则是指化学组分在表面区的变化,前者指气相中的原子或分子在气-固或液-固界面上的聚集,后者指溶液或溶质在相界、晶界或缺陷上的聚集。

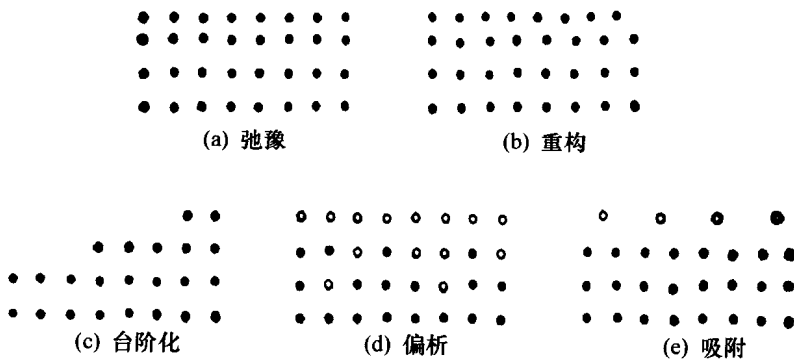


图 1-1 固体材料表面上的结构变化和成分变化

(3) 吸附表面

吸附有外来原子的表面称之为吸附表面。吸附原子可以形成无序的或有序的覆盖层。覆盖层可以具有和基体相同的结构,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,且随温度发生变化。

2. 材料表面

物理表面通常限于表面以下两三个原子层及其上的吸附层。而材料科学研究的表面包括各种表面作用和过程所涉及的区域,其空间尺度和状态决定于作用影响范围的大小和材料与环境条件的特性。最常见的材料表、界面类型可以按照其形成途径划分为以下几种。

(1) 机械作用界面

受机械作用而形成的界面称为机械作用界面。常见的机械作用包括切削、研磨、抛光、喷砂、变形、磨损等。

(2) 化学作用界面

由于表面反应、粘接、氧化、腐蚀等化学作用而形成的界面称为化学作用表面。

(3) 固态结合界面

由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界面称为固态结合界面。

(4) 液相或气相沉积界面

物质以原子尺寸形态从液相或气相析出而在固体表面形成的膜层或块体称为液相或气相沉积界面。

(5) 凝固共生界面

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称为凝固共生界面。

(6) 粉末冶金界面

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称为粉末冶金界面。

(7) 粘接界面

由无机或有机粘接剂使两个固体相结合而形成的界面称为粘接界面。

(8) 熔焊界面

在固体表面造成熔体相,然后两者在凝固过程中形成冶金结合的界面称为熔焊界面。

材料的界面还可以根据材料的类型进行划分,如金属-金属界面、金属-陶瓷界面、树脂-陶瓷界面等。显然,不同界面上的化学键性质是不相同的。

1.1.2 表面能与表面张力

材料表面的原子与体内的原子分别处在不同的环境中。前者的原子呈现高能、高应力的状态。这种状态决定了材料表面具有表面能和表面张力。

1. 表面自由能

根据热力学关系,表面能包括表面自由能和表面束缚能,如下式所示:

$$E_s = F_s - TS_s \quad (1-1)$$

式中, E_s 为表面总能量,代表表面分子相互作用的总内能; F_s 为表面自由能; S_s 为表面熵;温度 T 与 S_s 的乘积为表面束缚能。在一定温度 T 下,表面束缚能由表面熵 S_s 决定。

实验结果已证明,由表面熵决定的表面束缚能 TS_s 远远小于表面自由能 F_s ,因此在讨论实际问题时,可以忽略表面束缚能对表面能的贡献。由此可以说,表面能取决于表面自由能。如果把固体表面视为是一种连续介质表面膜,则可以利用液体表面膜的表面自由能概念,从宏观上来讨论固体表面的一系列表面与界面现象。

2. 表面张力

由实验可知,在液体表面膜中,存在着使液体表面积缩小的张力。这种张力称为表面张力,由下式表示:

$$dW = \sigma dl \quad (1-2)$$

式中, σ 为表面张力,定义为表面上单位长度的应力,又称表面张力系数,其量纲为 mN/m 。

要使液体的表面积增大,则需要给予一定的作用力,即需克服表面张力而做功。增加表面积所做的功以表面自由能来度量,如下式所示:

$$-dW = \gamma dA \quad (1-3)$$

式中, γ 为比表面自由能,简称表面能,定义为增加单位面积所做的功,其量纲为 mJ/m^2 。

对于液体来说,表面张力与表面能在数值上相等同($\text{mN/m} = \text{mJ/m}^2$)。而对于固体表面问题,虽然两者通常不相等,但是由于固体有足够的塑性,表面原子可以有不同程度的迁移,尤其是在较高温度(如熔点附近),表面原子首先接近于熔融状态,此时表面某些性质类似于液态。例如,金属丝端部在熔点附近呈圆滑状,玻璃器皿边口圆滑等。所以常借用液体表面理论近似地讨论固体表面现象,以避免复杂的数学计算。

1.1.3 表面吸附

1. 吸附与偏析

吸附作用是固体表面最重要的特征之一。吸附现象普遍存在于固体、液体的表面与界面。表面吸附指的是固-气界面的吸附现象,其基本规律具有普遍意义。

从本质上讲,吸附是组分在热力学体系的各相中偏离热力学平衡组成的非均匀分布现象。通常将被吸附的分子称为吸附质,固体则称为吸附剂。在吸附过程中,一些能量较高的吸附分子可能克服吸附势的束缚而脱离固体表面,这种现象称为“解吸”或“脱吸”。当吸附与解吸达到动态平衡时,固体表面保存着一定数量的相对稳定的吸附分子,这种吸附称为平衡吸附。对于吸附的研究,都是从平衡吸附着手的,吸附的基本理论也大多建立在平衡吸附基础上。

吸附现象又分为吸附和偏析两种,前者是指气相中的原子或分子聚集到气-固或液-固界面上,而又不生成稳定的凝固相,后者则指溶液或固溶体溶质在相界、晶界或缺陷上的聚集。在此必须指出的是,偏析和析出是两种不同的概念,偏析只是提高界面浓度而不生成新相,析出则生成新的第三相。由以上定义可知,吸附一般发生在表面(也包括固-液界面),而

偏析发生在界面。然而正如吉布斯所指出的那样,吸附与偏析在本质上是类似的,因此通常将它们放在一起讨论。

吸附和偏析是重要的表面与界面过程,许多重要的界面变化过程都是以吸附和偏析为第一步,如界面反应和催化、界面成核和生长、粘接、磨损等,它们可以改变材料表面和界面的成分和结构,从而强烈地影响材料的性能。

2. 吸附类型

根据吸附作用可将吸附定义为物理吸附和化学吸附两类。用以描述和区分这两类吸附的重要物理量是吸附质的吸附作用力(或吸附能),即指气体原子或分子吸附在固体表面时所释放的能量。如果吸附作用由范德瓦尔斯力引起,则该吸附称为物理吸附。如果吸附作用由表面化学键引起,则该吸附称为化学吸附。

(1) 物理吸附

物理吸附的特点是吸附能低,约为 4.2 kJ/mol ,一般在较低温度下才有可能发生,无激活能,对于不同物质无选择性。在物理吸附中,几乎不发生吸附原子和基体表面原子之间的电荷转移,起主要作用的是基体和吸附质之间的范德瓦尔斯力,即由于基体表面原子与吸附原子之间的极化作用而产生的结合力,包括色散力、诱导力和偶极力等。由于范德瓦尔斯力属于弱结合力,因此物理吸附不易形成稳定的吸附覆盖层,即容易解吸,也易受温度等因素的影响而发生变化,对基体表面结构及性质影响不大。

(2) 化学吸附

化学吸附则具有较高的吸附能,且有激活能,对不同物质有选择性。化学吸附的作用力是化学键力,即伴随着电子转移的静电库仑力。根据电子转移的方式可将化学吸附分为解离吸附(或称离子吸附)和缔合吸附(或称化学键吸附)两种类型。前者是指吸附质与基体之间完全的电子转移,即吸附质先经过解离,形成不同的离子,然后以离子形式吸附在基体表面,后者则指吸附质与基体之间不完全的电子转移,两者之间只提供局部的共用电子,即吸附质分子不先经过解离,而以分子形式直接与基体表面分子或原子形成局部的有如配位键之类的吸附键。这两类化学吸附既可以单独存在,又常常两者兼有。由于化学键力较强,因此化学吸附可以形成比较稳定的吸附层结构,对表面结构和性质影响较大。

(3) 物理吸附与化学吸附的关系

若按吸附能区分,一般认为物理吸附与化学吸附的界限约在 0.5 eV 处。实际上,由物理吸附到化学吸附是一个渐进的转变过程,两者之间并不存在一个明确的分界。有时物理吸附和化学吸附不但难以截然分开,而且常常相伴而生,在一定条件下甚至还可以互相转化。了解从物理吸附到化学吸附的演变,对理解整个吸附过程是有益的。

1.1.4 表面扩散传质

与表面吸附相类似,表面扩散传质也是一种基本的表面过程,它包括了沿表面和界面的扩散,穿越界面的扩散和界面移动等多种与界面原子运动有关的物质运输。与体内扩散相比,表面扩散有许多显著的特点,且有数量级上的差异。

1. 扩散机理

扩散系数是表征扩散过程的重要参数。从原子结构的观点看,扩散传质是原子随机运动的结果,因此扩散系数 D 可由原子参数来表达。

$$D = \alpha l^2 / \tau \quad (1-4)$$

式中, α 为常数,对于体扩散, $\alpha = 1/6$; 对于面扩散, $\alpha = 1/4$; 对于线扩散, $\alpha = 1/2$; l 为原子跃迁平均自由程(或称原子平均跳跃距离); τ 为原子的跃迁平均弛豫时间(原子平均跳跃频率的倒数)。

在固体中,扩散系数 D 受到温度的强烈影响,通常遵循下述经验公式:

$$D = D_0 \exp(-E_D/kT) \quad (1-5)$$

式中, D_0 为与振动频率有关的常数(又称频率因子),与温度无关; E_D 为扩散激活能; kT 为热能。式(1-5)实际上是式(1-4)所描述的原子过程的宏观体现。

由于固体中的扩散是通过原子的随机运动进行的,因此扩散的前提是有可供原子运动的空间。以原子空位作为原子运动空间的扩散称为空位扩散,而利用原子间隙来进行的扩散称为间隙扩散。这两种机理已为实验结果所证实。换言之,扩散过程的微观机制就是缺陷(无论是空位、间隙原子还是位错等)的运动。此外,原子的随机运动也有可能通过相邻两原子互换位置或若干个相邻原子依次循环置换来实现。但后两种机制的激活能较大。

2. 表面扩散

从表面原子扩散的微观机制来讨论表面扩散过程,可将其分为自扩散和互扩散(或称异质扩散)两类。前者指基体原子在表面的扩散,后者则指外来原子沿表面的扩散。

原子在理想表面上的自扩散是指从热能起伏中获得足够能量的原子离开初始位置而成为相邻势阱中的吸附原子的过程。吸附原子离开其原有位置的频率 ν 取决于它所克服的势垒高度 W ,并符合下述关系式:

$$\nu = n\nu_0 \exp(-W/kT) \quad (1-6)$$

式中, n 为原子碰撞次数; ν_0 为固体表面原子的振动频率。式(1-5)即是由式(1-6)出发经数学处理得到的。在真实表面上,常常存在多种类型的缺陷。如前所述,缺陷是扩散的动力因素。但不同类型的缺陷对应不同类型的原子运动,即具有不同的势垒高度 W ,因而其扩散激活能 E_D 也不相同。在表面扩散实验中得到的扩散激活能则是多种原子运动的平均值,即表面原子脱离正常格点的跃迁,以及邻近缺陷的复合与产生两个过程的综合效果。

表面原子的自扩散机制与晶体体内相同,但扩散情况却不相同。原子在表面有更大的自由度,所以活动能力最高,其次为界面原子,体内原子的活动能力最低。因此扩散激活能 $E_{D表} < E_{D界} < E_{D体}$, 扩散系数 $D_{表} > D_{界} > D_{体}$ 。

外来原子在表面的扩散,即表面互扩散(或异质扩散),其机制与自扩散相似,但这些原子受势场的束缚较弱,其迁移速率远大于自扩散,多属于自由度较大的远程扩散(即原子跃

迁平均自由程 l 远大于晶格常数 a , $l \gg a$)。外来原子在晶体表面存在的方式,可以是填隙式,也可以是置换式,或者化合、吸附等。填隙式杂质的扩散,其迁移速率仅与表面势垒有关,不受缺陷机制的影响。置换式外来原子的扩散方式则基本上与自扩散相同,但扩散系数一般大于自扩散,这是因为外来原子进入表面所引起的点阵弛豫作用,增加了表面缺陷的产生及迁移的概率,多为空位扩散机制。

3. 界面扩散

界面厚度虽小,一般不过几个原子层,但由于界面中原子的跳跃频率比体内约高百万倍,因此其扩散要比体内快得多。从根本上说,这一特点和界面扩散的原子过程有关。

对界面扩散的研究主要集中在晶界扩散上。由于在晶粒间界中存在大量的缺陷以及晶粒间界的点阵畸变和晶界的松散结构,使得晶界成为原子迁移的起始和终结区,即成为扩散源。实验证明,原子沿晶界的扩散速率比晶粒内部高几个数量级,但由于晶界中的位错使扩散改变方向,从而使其扩散深度并不比晶粒内部大。

在晶粒间界中的扩散同样有自扩散和异质扩散两种过程。晶界自扩散方程建立在费希尔(Fisher)提出的板片模型上。该模型假设晶界为均匀厚度的板片,在其全部范围内,扩散系数保持不变,并假定扩散物质在晶界内与晶粒内的浓度达到平衡时相等。晶界的异质扩散规律基本上相似于自扩散。由于处于高能区的晶界区是异质原子的富集区,能使界面能降低的溶质原子聚集在界面,加之晶界区的松散结构,使得沿晶界的异质扩散远大于晶粒异质扩散,可达几个数量级之差。这已为很多实验观察结果所证明。不过,由于晶体内部、表面、界面的原子势不同,异质原子在晶界区的扩散激活能相差也较大,使扩散系数各不相同。异质原子在晶界中的扩散还常伴随一些化学反应(如氧化、还原反应,硫化反应及其他化合反应等),并由此在晶界中出现新相,这种扩散属于反应性扩散。反应性扩散是许多固相反应的主要途径。此外,晶界的异质扩散同晶粒的尺寸有关,晶粒大的晶面扩散浓度小于晶粒小的晶面,即小晶粒的晶界扩散比较容易。

晶界迁移是一种重要的界面扩散传质现象,它可由不同的驱动力引起,即当晶界受到的推动力足以引起其运动时,晶界便发生迁移现象。晶界迁移的特点与处于一定能量状态的晶界原子结构特点密切相关,其过程的本质是晶界能量的下降。例如,固相重结晶、晶粒生长、二次再结晶、扩散均相化及不连续析出发生时,晶界均要迁移。晶界迁移速率 V 与晶界所受到的推动力 P 之间的关系为:

$$V = MP^n \quad (1-7)$$

式中, M 为晶界迁移速率;推动力 P 的单位为 N/m^2 ,在数值上等于用 J/m^3 表示的单位体积自由能的变化。

实验研究表明,晶界的晶粒取向差、杂质和温度对晶界迁移均有很大影响。某些取向差具有最大的迁移率,但根据晶体结构的不同,对应于最大迁移率的转角并不相同。杂质对晶界迁移的影响称为溶质效应。其基本观点是将晶界上的杂质原子作为一种阻碍晶界运动的阻力看待,认为这是杂质使晶界迁移率减小的原因。温度对晶界迁移率的影响,其一般关系为,随着温度的升高,晶界迁移率相应增大。在高温时,含杂质材料与纯材料中的晶界迁移率趋于一致,说明此时它们的迁移激活能是相似的。