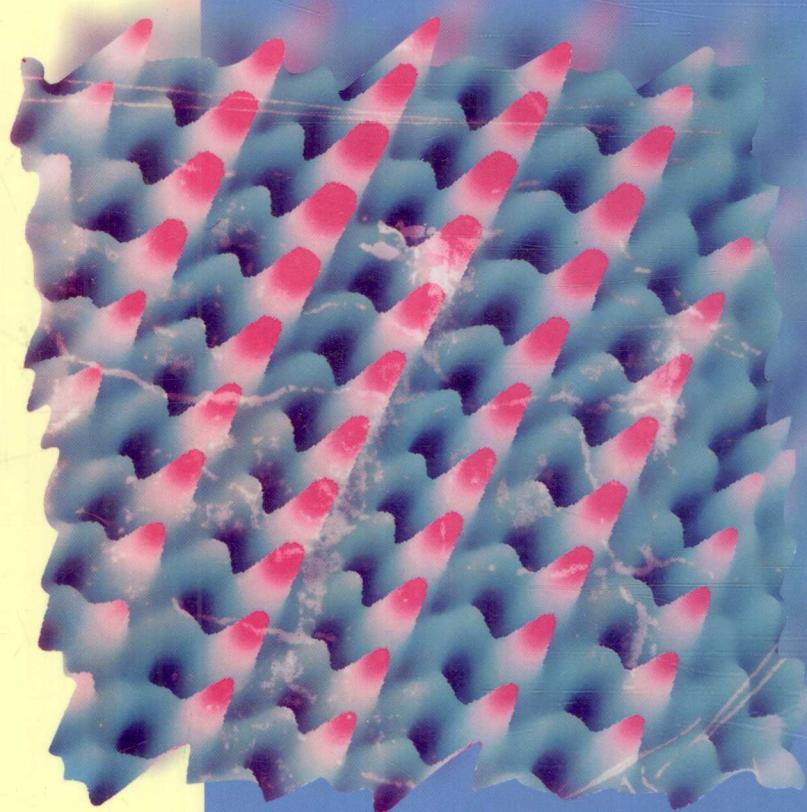


大连海事大学
出版基金资助
学术丛书

金属表面性质与 表面改性

严立 黑祖昆 孙俊才 著



大连海事大学出版社

大连海事大学出版基金资助学术丛书

金属表面性质与表面改性

严立 黑祖昆 孙俊才 著

大连海事大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

金属表面性质与表面改性/严立等著. 一大连:大连海事大学出版社,
1998.11

ISBN 7-5632-1031-8

I . 金… II . 严… III. ①金属-表面性质②金属-改性 IV. TG113. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 24874 号

大连海事大学出版社出版

(大连市凌水桥 邮政编码 116026 电话 4684394)

大连海事大学印刷厂印刷 大连海事大学出版社发行

1998 年 12 月第 1 版 1998 年 12 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 19.5

字数: 487 千 印数: 1~800 册

责任编辑: 史洪源 封面设计: 金 桃

责任校对: 黎 为 版式设计: 王瑞国

定价: 29.50 元

本书由
中共大连市委、大连市人民政府资助出版

The published book is sponsored
by the Dalian Municipal Government

大连市学术专著资助出版评审委员会

名誉主任 楼南泉 林纪方

主任 司玉琢

副主任 高春武 吴厚福 何杰

委员 梁宗巨 王子臣 李寿山 王逢寿 汪榕培
夏德仁 罗均炎

工程技术专家评审组

组长 袁一(大连理工大学 博导、教授)

副组长 刘人杰(大连海事大学 博导、教授)

成员 王承遇(大连轻工学院 博导、教授)

吴迪镛(中科院大连化学物理研究所 博导、研究员)

陈朝贵(铁道部大连内燃机车研究所 高级工程师)

郭东明(大连理工大学 博导、教授)

戚正风(大连铁道学院 教授)

蒋志凯(大连水产学院 教授)

内 容 简 介

本书共分八章。前三章论述金属表面基本物理化学特性，包括表面二维晶格结构、表面能、表面电子态、表面上的晶体缺陷和表面位错运动、表面偏聚扩散机理等性能，并介绍主要现代表面测试技术。第四章至第七章是本书的主要内容和重点之一，论述金属表面在气体介质、液体介质、等离子体和固体介质的相互作用中所表现出来的特性，揭示各种表面现象的内部规律性，以此作为分析各种表面现象的理论基础。最后一章是本书的另一主要内容，即介绍表面改性的现代技术理论基础和等离子、能量束改性工艺及技术特点。读者对象为材料学科、表面工程专业方面大专院校高年级学生、研究生及科技人员。

前 言

表面工程技术在本世纪 80 年代以来得到蓬勃发展，并在提高机械零件的耐磨、减摩、防腐蚀及抗疲劳能力方面获得广泛的应用。表面工程发展的势头仍很强劲。有关专家预见，在新的世纪里，多数重大的工程技术的发展，将与表面科学及其工程的成就密切相关。目前在许多技术领域里，已经和正在提出大量与材料表面性质密切相关的课题，例如金属材料的摩擦、润滑、腐蚀、表面应力状态、分凝、回火脆性与断裂机制的研究等，这些课题已成为有关专业技术人员关注的热点。与此同时，人们还在不断地探索改善表面性能的途径。因此，系统地研究各类表面及界面的基本性质以及表面与外界间的相互作用，掌握表面微观结构与宏观性质的联系，不断开发和利用新材料、新技术、新工艺，以适应生产和科学技术发展中不断提出来的更高的要求，是表面工程学科研究的基本任务。本书关于金属表面性质和改性问题是针对表面摩擦、磨损、润滑、腐蚀、吸附、氧化问题及相关的失效现象，利用近代表面科学技术新成就，就工程技术中有关基础性问题和有关技术展开讨论的。

本书首先论述金属表面基本物理化学特性，并介绍现代表面测试技术，然后以主要篇幅论述金属表面在气体介质、液体介质、等离子体和固体介质的相互作用中所表现出的特性，揭示各种表面现象的内部规律性，以此作为分析各种表面现象的理论基础。本书最后介绍现代表面改性技术的理论基础和等离子、能量束改性工艺及技术特点。本书特点之一是将金属表面性质紧密地与各种介质的相互作用结合起来，以便更深刻地揭示表面现象的内在规律性。此外，书中还涉及了与表面材料科学有关的前沿问题及发展动向。

编写本书的动机是考虑到目前国内缺乏关于金属材料表面性质和改性技术方面的系统性著作或教材，本书出版可为此起到补缺作用。本书是参照早期讲义《金属表面性质》（严立编著，1985 年内部出版）的结构修改扩充而成的。作者在撰写过程中再次收集了国内外大量文献和整理自己多年教学、科研成果，以尽量反映本学科最新进展和成果，其中包括作者所在研究所关于表面改性方面取得的成果。考虑到论述的系统性，书中同时引用了大量文献资料。

全书共分八章，其中第三章由黑祖昆撰写，并参加了第二章的修改工作，第四、五、七、八章由孙俊才撰写，第一、二、六章和第四章中的第三节的撰写和全书的统稿由严立完成。由于作者学识肤浅，书中错误在所难免，望读者不吝赐教。

本书得到大连海事大学冯广勤教授、中科院沈阳金属研究所李诗卓研究员和大连大学朱英臣教授的支持、帮助，他们仔细地审阅了全部或部分书稿，并提出宝贵的意见，同时得到大连海事大学船机修造工程及金属材料工艺研究所同仁的支持、鼓励和帮助。书中的图表由高玉周和秦艳精心绘制。作者对此一并表示诚挚的感谢。

作者尤其衷心感谢大连市学术专著资助出版评审委员会和大连海事大学出版基金会，由于他们的支持和资助，本书才得以出版。

作者谨识

1998 年 7 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 研究金属表面性质及其改性的意义.....	1
第二节 表面的概念.....	2
第三节 金属表面性质研究的特点、主要内容和方法	6
推荐书目	8
第二章 金属表面物理基础	9
第一节 表面结构.....	9
一、理想表面	9
二、清洁表面	10
三、二维晶体学基本概念	12
第二节 表面能	14
一、表面能的起因	14
二、表面能的确定	16
三、影响表面能的因素	18
四、表面现象热力学	21
第三节 固体表面电子态	22
一、表面电子态	22
二、电子逸出功和表面势能	24
第四节 实际表面	26
一、表面几何形貌不规则性和粗糙度	26
二、晶体表面缺陷	32
三、金属晶界缺陷	37
四、表面化学组成和分凝	38
五、分凝的机理和影响因素	41
六、表面扩散与合金化	43
推荐书目	45
第三章 表面分析技术	47
第一节 表面形貌观察	47
第二节 表面成分分析	49
第三节 表面结构分析	50
第四节 电子能态分析	51
第五节 低能电子衍射 (LEED)	52
一、低能电子衍射原理	52
二、低能电子衍射仪的应用	55

第六节 俄歇电子能谱	56
一、俄歇技术的原理	56
二、俄歇电子能谱仪器设备	58
三、俄歇电子能谱的应用	60
第七节 光电子能谱及其应用	63
一、光电子谱仪	63
二、光电子的发射和测量	64
三、光电子能谱应用实例	65
第八节 扫描隧道显微镜(STM)	67
一、扫描隧道显微镜基本原理	68
二、扫描隧道显微镜装置	68
三、扫描隧道显微镜的应用	70
推荐书目	73
第四章 金属表面与气体介质之间的交互作用	74
第一节 金属表面的吸附现象	74
一、物理吸附和化学吸附	74
二、吸附热力学	77
三、物理吸附	81
四、化学吸附	86
五、吸附的应用	91
第二节 金属的氧化	94
一、氧化热力学	94
二、氧化动力学	96
三、金属氧化物结构	99
四、抗氧化性	102
五、氧化与摩擦运动之间的相互影响	102
第三节 表面膜对固体表面机械性能的影响	104
一、Kramer 效应	104
二、Roscoe 效应	106
三、Joffe 效应	107
四、Rehbinder 效应	108
五、表面膜对表面机械性能的影响	109
第四节 金属氢化物	110
推荐书目	112
第五章 金属表面与液体之间的相互作用	113
第一节 双电层	113
一、界面电荷与电位	113
二、双电层结构模型	115
第二节 相界面上电荷的传递	117

第三节 金属表面的腐蚀	120
一、金属的腐蚀现象	120
二、电位-pH图	123
三、影响金属表面腐蚀的因素	125
四、局部腐蚀	126
第四节 金属的空穴腐蚀	133
一、空穴腐蚀现象	133
二、空穴腐蚀的机理	134
三、影响金属材料空穴腐蚀的因素	138
四、防止与改善空蚀的措施	142
推荐书目	142
第六章 金属表面与固体表面之间的相互作用	143
第一节 金属表面间的接触	144
一、概述	144
二、理想光滑表面的接触	145
三、粗糙表面的弹性接触	148
四、粗糙表面的塑性接触	156
五、表面接触变形类型的判据	157
第二节 固体表面之间的粘附作用	161
一、粘附现象和粘附强度	161
二、金属界面粘附理论	163
三、金属材料的特性对表面间粘附的影响	166
四、其它因素对界面粘附的影响	173
五、考虑金属表面间粘附情况下的接触压力	175
第三节 表面接触载荷作用下产生的表层应力分布	176
一、集中载荷作用下的应力分布	176
二、线分布载荷作用下的应力分布	179
三、椭圆分布载荷作用下的情况	180
四、弹塑性体之间接触时的应力分布	183
第四节 表层面的塑性变形	187
一、表面隆脊的形成	188
二、弹塑性体表面层的变形	188
第五节 表层面相和组织的变化	192
一、表层显微结构和硬度的变化	193
二、二次淬火和二次回火	194
三、表面扩散、可逆溶解与过剩相的析出	195
四、白层	196
五、表面自组织现象	197
第六节 亚表面的空穴和裂纹的萌生和扩展	199

一、空穴和裂纹的萌生	199
二、表层裂纹的扩展	201
推荐书目	205
第七章 金属表面与等离子体间的互相作用	206
第一节 等离子体与气体放电	206
一、等离子体的物理概念	206
二、带电粒子在气体中的运动	209
三、气体放电特征与伏安特性曲线	211
第二节 辉光放电	216
一、辉光放电一般特征	216
二、阴极位降	217
三、阴极位降区厚度和放电长度	218
第三节 金属表面的电子发射	221
一、金属表面电子发射形式	221
二、影响电子发射的因素	223
第四节 金属表面的溅射	223
一、溅射的基本概念	223
二、溅射理论	224
三、金属表面溅射的影响因素	229
第五节 金属表面的化学反应与表面合金化	231
推荐书目	232
第八章 金属表面改性技术	233
第一节 概述	233
第二节 离子轰击渗扩技术	234
一、渗改性元素扩散与渗层相结构的形成	234
二、离子轰击氮化	239
三、离子渗碳	258
四、离子渗金属	263
第三节 离子注入表面改性技术	268
一、离子注入改性特点	268
二、离子注入原理	268
三、离子注入设备及工艺方法	273
四、离子注入层组织	275
五、离子注入层性能	275
第四节 表面沉积薄膜技术	283
一、综述	283
二、物理气相沉积原理	284
三、硬质沉积膜	286
四、润滑膜	286

第五节 激光束改性技术	288
一、激光的基本特性	288
二、激光与金属表面的交互作用	290
三、激光改性装置及工艺	292
四、激光改性层组织及性能	295
推荐书目	297

第一章 絮 论

第一节 研究金属表面性质及其改性的意义

固体材料表面的性质与固体材料整体的性质有着密切的联系,但又具有许多本身独特之处。无论在组织结构上,还是在物理、化学和机械性能等方面,与其材料内部相比较,金属材料表面都可能存在很大的差异,往往还呈现出内部材料所没有的一些特性。因此,把金属表面性质相对于整体性质独立出来作为一个专门学科进行研究,从以下几个角度来看是十分必要的,也是十分有意义的。

1. 金属材料的失效与表面状态密切相关。统观大量机械零件和工模具的失效形式,可归纳为磨损、腐蚀、断裂(韧性断裂、脆性断裂和疲劳断裂)和塑性变形等几种类型。其中磨损、疲劳和腐蚀引起的破坏占大多数,估计在 80% 以上^[1]。这些损伤的起因主要发生在材料的表面上。因此,在许多技术领域里,已经和正提出大量与材料表面性质密切相关的课题。例如金属材料的摩擦、润滑、腐蚀、表面应力状态、分凝、回火脆性与断裂机制的研究等,这些课题已成为有关专业技术人员关注的热点。解决这些生产中的实际问题,寻找各种失效机理,无不涉及到材料的表面性质。

2. 材料所处的环境对其整体的机械性能有着显著的影响,而固体只有通过表面才能与周围的环境发生作用,故表面层的存在和它的特殊性能,必然对固体的各种性能有很大的影响。在 100 年前,Rehynolds 就已经把铁的韧性与表面周围氢气的存在联系在一起。环境的这种影响正是通过表面性质的变化而达到的。50 年前 Rehbinder 指出,表面活性界面的存在,对材料表面的塑性性能有明显的影响。表面的重要作用一直为人们所感兴趣,并作了许多有成效的研究。现代研究晶体的塑性性质和材料的强化问题时,都注意同时研究表面及其环境因素的作用。

3. 合理使用、开发和设计材料的性能,离不开对表面性质的研究和采取表面改性的对策。在工程应用中,材料的整体一般是按照强度和结构上的需要和要求而选取;而其工作表面则应按工作条件选择或进行改性,使之具有耐磨、耐蚀、抗疲劳或其它特殊的表面性能。因此,人们在不断地探索改善表面性能的途径及优化传统的表面处理工艺的同时,努力研究和开发各种表面改性的新技术和新工艺,如离子注入、离子渗扩、物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、激光、电子束表面钝化等及它们的复合工艺用于强化表面并赋予各种特性,如耐高温、防腐蚀、耐磨损、抗疲劳、防辐射、导电、导磁等性能。这样做不仅充分发挥材料的潜力,而且可以创造出许多新的功能表面^[2]。

4. 研究表面现象和性质,从理论上也具有重要意义。为什么表面性质与材料内部的性质不同呢? 表面存在什么特殊条件呢? 表面可能出现怎样的特殊现象? 表面的特殊性对整体的性

[1] 王超,王金. 机械可靠性工程. 北京:冶金工业出版社,1992

[2] 徐滨士等. 表面工程与维修. 北京:机械工业出版社,1996, p2

能有什么影响？反过来，整体材料性质对表面的性质有什么影响呢？等等，系统地研究各类表面（原始的及改性后的）及界面的微观结构、机械性质、物理和化学性质及表面与外界（如电子、原子、分子、离子、光子及其他表面）间的相互作用，掌握表面微观结构与宏观性质的联系，这是有关材料表面学科研究的基本任务，也是现代材料科学的重要理论组成部分。这些理论为不断开发和利用新材料、新技术、新工艺提供依据，使之能适应生产和科学技术发展中不断提出来的更高的要求。

表面工程学科涉及到金属物理、材料科学和表面科学中许多问题。近几十年来开展了大量有关表面的理论和实验研究工作，并取得了相当的进展，有的成果已得到应用。但从材料科学和工程的发展历史来看，人类对材料整体性能的研究和认识，早于对材料表面的研究和认识，并且比较深入。至今，关于金属材料的整体性能方面的知识，已经比较系统、完整和成熟，但对其表面的性质方面的了解却比较零散和不成熟。举个例子来说，实际形成的表面一般不是理想的表面，会带有各种点缺陷、位错、台阶或曲折等原子排列上和组分上的不规则性，但至今关于这些缺陷间相互作用对表面物理、化学性质的影响，不仅还做不到定量分析，就是定性分析也比较肤浅。在表面改性方面，情况也很复杂，理论上如何建立更成熟的物理模型以描述表面上物质输运和电子迁移，表面扩散各向异性，表面扩散与表面势的关系，表面扩散与催化的关系，表面与声子、激子或其它相互作用等问题却尚未解决。如此等等，可以认为关于表面性质和改性的研究，相对来说还处在较肤浅的阶段。

尽管如此，近代关于固体理论、化学键理论等方面的发展与成熟已为深入研究表面性质作了必要的理论准备，对固体表面的一些宏观性质，如金属表面功函数及表面状况与体内结合能之间的关系等，也已有了较深入的了解。70年代后，出现了超高真空技术、电子技术及与之相关的表面（及薄膜）制备技术。这些现代科学技术的迅速发展为表面科学的实验研究进一步提供了先进的测量手段，有可能精确地直接获取各种表面信息，有条件从原子、分子水平去认识表面现象。随着高真空技术和电子技术而发展起来的各种高分辨率的能谱仪、同步辐射源和根据量子力学原理而不断发展起来的显微技术等提供了大量可重复的数据，从而可以进行定量的研究，同时，理论分析计算也有了迅速的发展。所有这一切，使我们对表面性质和微观机理有了进一步的了解，并为表面技术应用开辟了广阔的前景。表面技术在近10年来也有很大的突破，已经出现使表面形成优良综合性能的所谓第二代表面技术，即表面复合技术（duplex surface engineering）^[1]。

总之，现代工业和科学技术迅速发展，给表面科学及其工程的发展以极大的推动力，表面性质的研究虽然处于初始阶段，然而其发展的势头却十分迅速。表面工程专家预测，到21世纪，在工业发展推动下，表面科学技术将会有一个新的飞跃，而制造工业的新发展又将离不开表面科学技术的进步。

第二节 表面的概念

研究金属表面性质时，首先涉及到表面的概念。笼统地讲，表面是指整个晶体三维周期性结构与真空之间的成分与结构的不均匀的过渡区。但根据所研究的材料、性能不同，所涉及区

[1] Bell, T. Realising the potential of duplex surface engineering. New Directions in Tribology. London. Published by MEP. 1997. p121~134

域的范围是不同的。许多涉及表面问题的学科领域,例如表面物理、表面化学、弹性和塑性力学、断裂力学、腐蚀、疲劳和摩擦学等不同的研究领域,它们对表面往往给以不同的定义,也就是说,各自对表面有不同的解法。

1. 表面物理化学中关于表面的概念^[1]

在表面物理和表面物理化学中,表面是指从固体到真空的过渡层,或称真空—固体界面。从电子态角度,表面区不仅包括固体表面的最外几层原子面,而且还计入表面附近的真空区。在考虑吸附、催化及热电子发射等问题时,要涉及表面附近电子分布,还应计入吸附层的空间体积。因此,在这种情况下讨论固体表面问题时,都需不同程度地引入一些能带模型的特点,按表面态和刚性能带模型来描述表面是合适的。对于多数的表面反应,不能局限于“微观”的范畴,而应考虑到一个表面区域。表面区域大致包括以表面原子终结平面为基准,分别向体内和真空方向延 $1.0\text{ nm} \sim 1.5\text{ nm}$ 的范围。所研究的表面区域还因材料不同有所差异,如金属表面通常只涉及最外几层原子,而对半导体,需研究的表面层范围往往扩展到几百个原子层厚度。有时把这个过渡区称为表面相,以区别于晶体内部有规则排列的体内相。表面相的概念是 1877 年由 J. W. Gibbs 首先提出的。他指出在固—气相界面处存在一种二维的凝聚物质相,它的性质和固体体内有很大的差异。

表面过渡区的差异,主要由于在垂直表面方向上三维平移对称性被破坏,电子波函数在表面附近发生变化,形成一个新的自洽势,出现新的表面偶电层和表面电势,同时,表面在结构上

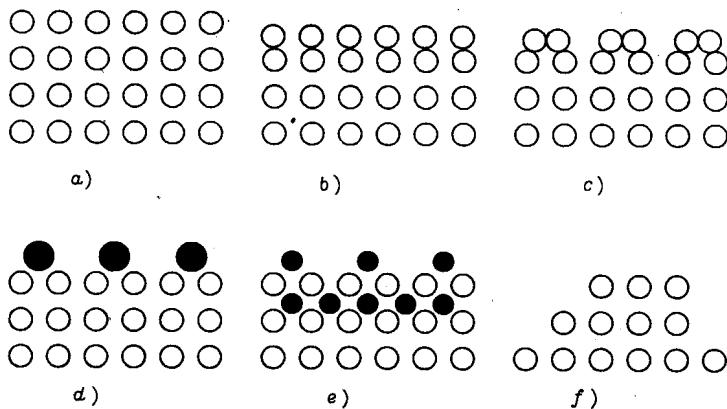


图 1-1 表面结构示意图

也出现弛豫、再构现象,如图 1-1 b), c) 所示,这是一种新的结晶相。再则,在表面物理中经常研究的主要不是清洁表面,而是与固体表面和外来原子或分子相互作用的有关现象,如化学吸附、外延生长、氧化、催化、外来原子和来自体内的其它原子在表面的偏析等现象。与这些现象相应的有各种不同的表面结构,例如吸附一单层的有序排列原子,或外延生长的多层有序结构,或吸附原子与表面混合组成有序的表面合金或形成化合物,如图 1-1 d), e)。另外,在切割晶体时,如果偏离晶体解理面一个小角度,则在切得高密勒指数的表面上,还可能出现有规则分布的台阶如图 1-1 f)。

[1] 熊欣,宋常立,仲玉林. 表面物理. 沈阳:辽宁科学技术出版社,1985, p1~6

2. 金属学中关于表面的概念

金属学中在研究表面的机械性能时,同样把表面看成为无限连续体的一个突变状态。它是具有不同结构、不同化学和电学性能两相之间的有一定厚度的过渡层。不过这个过渡层相对地比较宽一些。对于固体的机械性质来说,位错的形成和增殖运动,它们之间的相互作用,有着决定性的影响;而表面及其所处的环境又以一定方式影响着位错的力学性质,从而影响整体材料的机械性能。研究表明,表面或表面层上的结构、化学性质和电学性质的扰乱现象还引起材料机械性能的变化^[1]。如图 1-2 所示,这些扰乱现象包括:位错可能容易发生或者阻碍位错从体内向外逸散;常常存在活性吸附层和其它表面膜;存在双电子层;溶质原子或空穴的浓度不均匀;晶格参数的变化,表面层晶体的周期性和对称性受到干扰等等。因此,表面层所涉及的范围是比较宽的。

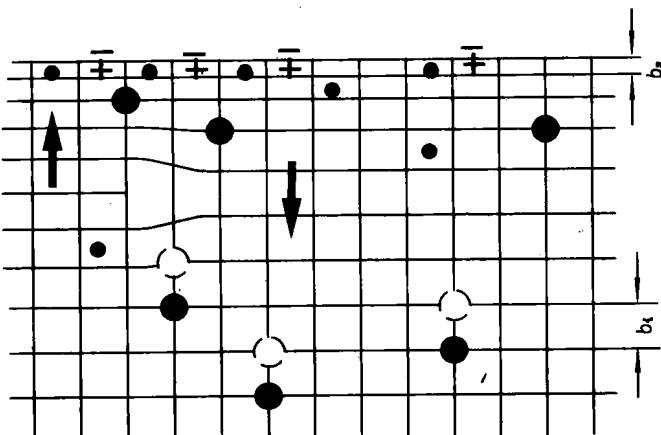


图 1-2 表面区域在结构上和化学、电学方面的扰乱现象

上述的固体表面概念往往与表面膜密切地联系在一起,表面膜可以看作是一种表面形态。对于表面膜,可以大致分为如图 1-3 所示的几种类型^[2]。

图中第一行是亚单层膜和单层膜。这些单层膜的存在对于金属表面特性,例如吸附性质影响很大。第二行是活性膜。第三行是均匀分布的厚膜,其厚度由于与环境反应机制不同而在 10 nm~100 nm 范围变化。第四行是非均匀的厚层膜,包括晶态结构和非晶态结构的膜,厚度为 100 nm~1 μm。

3. 表面工程中的表面概念

在表面工程中,包括在研究摩擦、磨损和润滑以及腐蚀问题时,必然要联系到表面粗糙度、表面吸附膜和污染层、氧化膜、冷作硬化层、亚表面层区域的变形和应力分布等状况(图 1-4)^[3];相应摩擦磨损引起的损伤范围也比较大,故在研究这些损伤机理时,需观察和分析的表面层的范围达到几微米、几百微米以致几个毫米的量级。此时,提到的表面往往就是指一定深度的表面层。在研究表面改性问题时,往往把注入层、渗层及镀膜等纳入表面的研究范围。对

[1] Latanision, R. M., Surface effects in crystal. in: Fundamentals of tribology (N. P. Suh and N. Saka, Editors). Cambridge, mass, MIT Press. 1980. p255~257

[2] George, J. Some surface science aspects of tribology. New Directions in Tribology. London. published by MEP. 1997. p68

[3] Czichos, H. and Habig K.-H., Tribologie Handbuch Reibung und Verschleiss, Verlag Vieweg, 1992. p19

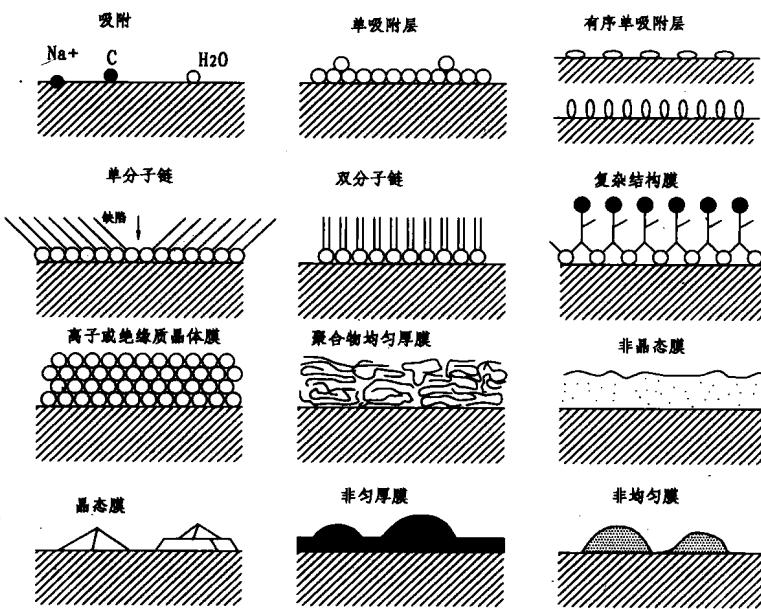


图 1-3 表面膜和表面层^[1]

于经表面处理的表层，因处理工艺方法不同，所关心的深度也是不同的。例如研究离子注入表面改性问题时，注入往往只有 $0.1 \mu\text{m}$ 量级的厚度，而考虑改性区时则深达 $100 \mu\text{m}$ 以上。表面化学热处理进行渗扩处理时，考虑的表面层深达几毫米以上。

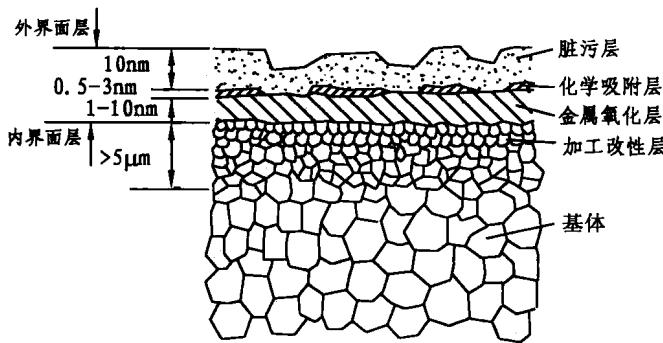


图 1-4 金属表面层组成示意图

4. 弹塑性力学中关于表面的概念

在弹塑性力学中，研究表面时对表面的定义方式与上面一些学科的有所差异。在弹塑性力学和研究疲劳问题时，把表面定义为：当某个面上各点的法向应力 σ_n 和切向应力 τ_n 均等于零时，除了奇异点外，就满足了一般的自由表面边界条件，如图 1-5 所示^[1]。这个定义并不排除物体内部的一个面。在 $\sigma_n=0, \tau_n=0$ 的二维问题中采用 Airy 应力函数 x 时，设 z 为该面垂直方向的坐标，则

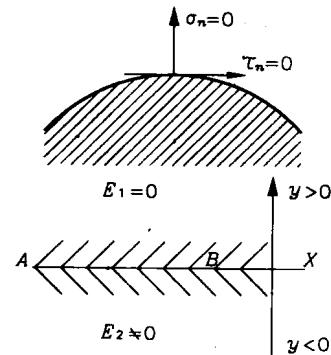


图 1-5 自由表面的条件

[1] 日本摩擦学研究会编。汪一麟等译。实用摩擦学。上海：上海科学技术出版社，1984，p33