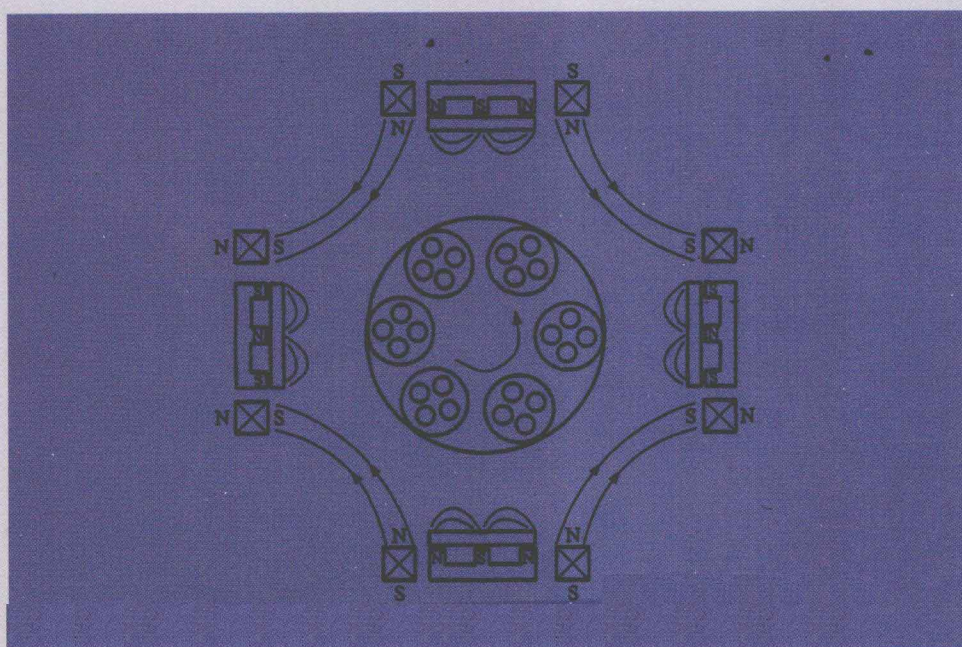


材料科学与工程学科系列教材

现代表面工程

Modern Surface Engineering



主 编 钱苗根

副主编 郭兴伍



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

材料科学与工程学科系列教材

现代表面工程

主 编 钱苗根

副主编 郭兴伍

上海交通大学出版社

内 容 简 介

本书以纲要的形式概括了读者所需要的表面工程的基本理论和基本知识。全书共分 10 章,分别为:表面工程概论、固体表面结构、固体表面性能、表面覆盖工程、表面沉积工程、表面改性工程、表面复合工程、表面加工制造、表面工程设计、表面测试分析。本书在阐明基本概念和基本理论的基础上着重介绍新技术、新理论的应用。

本书可作为高等院校材料科学、材料工程、材料物理、材料化学等专业的本科生和研究生的教材,也可供相关专业的师生和从事产品设计、工艺制订、设备维修、质量管理、技术管理等工作的工程技术人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代表面工程/钱苗根主编. —上海:上海交通大学出版社,2012

材料科学与工程学科教材系列

ISBN 978-7-313-08256-5

I. ①现… II. ①钱… III. ①金属表面处理—高等学校—教材 IV. ①TG17

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 054462 号

现代表面工程

钱苗根 主编

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 951 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:韩建民

昆山市亭林印刷有限责任公司印刷 全国新华书店经销
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:31 字数:762 千字

2012 年 9 月第 1 版 2012 年 9 月第 1 次印刷

印数:1~2 030

ISBN 978-7-313-08256-5/TG 定价:54.00 元

版权所有 侵权必究

告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话:0512-57751097

总 序

材料是当今社会物质文明进步的根本性支柱之一,是国民经济、国防及其他高新技术产业发展不可或缺的物质基础。材料科学与工程是关于材料成分、制备与加工、组织结构与性能,以及材料使用性能诸要素和他们之间相互关系的科学,是一门多学科交叉的综合性学科。材料科学的三大分支学科是材料物理与化学、材料学和材料加工工程。

材料科学与工程专业酝酿于 20 世纪 50 年代末,创建于 60 年代初,已历经半个世纪。半个世纪以来,材料的品种日益增多,不同效能的新材料不断涌现,原有材料的性能也更为改善与提高,力求满足多种使用要求。在材料科学发展过程中,为了改善材料的质量,提高其性能,扩大品种,研究开发新材料,必须加深对材料的认识,从理论上阐明其本质及规律,以物理、化学、力学、工程等领域学科为基础,应用现代材料科学理论和实验手段,从宏观现象到微观结构测试分析,从而使材料科学理论和实验手段迅速发展。

目前,我国从事材料科学研究的队伍规模占世界首位,论文数目居世界第一,专利数目居世界第一。虽然我国的材料科学发展迅速,但与发达国家相比,差距还较大;论文原创性成果不多,国际影响处于中等水平;对国家高技术和国民经济关键科学问题关注不够;对传统科学问题关注不够,对新的科学问题研究不深入等等。

在这一背景下,上海交通大学出版社组织召开了"材料学科学及工程学科研讨暨教材编写大会",历时两年组建编写队伍和评审委员会,希冀以"材料科学及工程学科"系列教材的出版带动专业教育紧跟科学发展和技术进步的形势。为保证此次编写能够体现我国科学发展水平及发展趋势,丛书编写、审阅人员汇集了全国重点高校众多知名专家、学者,其中不乏德高望重的院士、长江学者等。丛书不仅涵盖传统的材料科学与工程基础、材料热力学等基础课程教材,也包括材料强化、材料设计、材料结构表征等专业方向的教材,还包括适应现代材料科学研究需要的材料动力学、合金设计的电子理论和计算材料学等。

在参与本套教材的编写的上海交通大学材料科学与工程学院教师和其他兄弟院校的共同努力下,本套教材的出版,必将促进材料专业的教学改革和教材建设事业发展,对中青年教师的成长有所助益。

林栋樑

前 言

表面、表面现象和表面过程是自然界中普遍存在的,人们对它们的研究、探索和利用已有悠久的历史。“表面工程”这一概念自 1983 年被提出后,引起人们的很大关注。表面工程是当今经济和技术发展的需要,而近代科学技术的发展为它得以形成提供了充分的条件。

表面工程是一门正在迅速发展的综合性边缘科学。它是根据人们的需要,运用各种物理、化学、生物的方法,使材料、零部件、构件以及元器件等表面,具有所需求的成分、结构和性能。同时,它也包括表面加工制造等内容,尤其是表面微细加工或微纳加工。

表面工程涉及面极广泛,它的发展在学术上丰富了材料科学、冶金学、机械学、电子学、物理学、化学和生物学等学科,开辟了一系列新的研究领域。表面工程在实际应用上,为国民经济发展和国防建设作出了十分重要的贡献。材料或产品的破坏往往自表面开始,尤其是磨损、腐蚀、疲劳断裂、高温氧化和辐照损伤等,而表面工程的优势是能制备出具有优异性能的表面薄层,使材料或产品具有比本体更高的耐磨性、耐蚀性、抗疲劳断裂、抗高温氧化和抗辐照损伤等性能,有效地提高了使用可靠性,延长了使用寿命,节约了资源和减少了环境污染。表面工程可赋予材料或产品表面一系列所需要的力学、物理、化学、生物等性能,因而在各个工业部门以及农业、生物医药工程乃至人们日常生活中有着广泛而重要的应用。表面工程中大量技术属于高技术范围,为新材料、光电子、微电子等许多先进产业的迅速发展奠定了科学技术基础。大力加强表面工程这门学科的建设,是教育改革的需要,也是科技发展和经济建设的需要。

近十多年来,国内外许多高等院校都开设了表面工程或与此紧密相关的课程,并且出版了不少教材和参考书。目前已到了新的发展时期,教材要更上一层楼,要具有新的特色及突破,以适应高校教育教学改革和培养新世纪新人才的需要。我受上海交通大学出版社委托,编撰《现代表面工程》新教材,经过一年多的努力,现已脱稿完成。本书特点和有关说明如下:

(1) 本书是在我们编写《表面技术概论》讲义和先后出版《现代表面技术》和《表面科学和技术》两本教材的基础上,经过多年的教学、科研、生产实践后重新编写的,因此凝结了许多教师、学生和科技人员的心血。本书共分 10 章。我编写了 9 章;郭兴伍副教授编写了第 4 章,并且他对全书的编撰,提出了诸多宝贵的意见和建议。

(2) 表面工程涉及的科学领域广,知识面很宽,内容非常丰富。本书在有限的篇幅内,以纲要的形式概括了读者所需要的表面工程基本知识。近 10 年来,我深入企业生产第一线,在实践中深感到从事表面工程的研究和生产,需要有较扎实的理论基础和较广博的科技知识。其重要性不仅在于自身创新能力的提高,还在于能够更好地与各领域的专家学者、技术人员的合作,共同攻克难关,完成重大课题。

(3) 表面工程是一门综合性边缘科学,本书努力将有关的基础理论与表面工程实践紧密结合起来。表面工程又是一门应用性很强的学科,除了用基础理论作为指导,还与其他有关的科学技术紧密结合,并且在阐明基本概念和基本理论的基础上介绍新技术、新理论的应用。

(4) 本书虽以纲要的形式介绍表面工程的基础知识,但对课程的一些重点和难点仍做了

较详细的阐述,以利于提高学生分析和解决问题的能力。本书给出大量应用实例,鼓励学生自学,勤于思考,丰富想像,激发兴趣,勇于创新。

(5) 本书可作为高等院校材料科学、材料工程、材料物理、材料化学专业的本科生和研究生的教材,也可供相关专业的师生和从事产品设计、工艺制订、技术改造、设备维修、质量管理、技术管理等工作的工程技术人员阅读和参考。

(6) 本书在编写过程中,征求了有关教师、学生以及科技人员的意见和建议并参阅和引录了不少文献资料,同时又得到了湖州金泰科技股份有限公司研发中心技术人员的热情帮助,在此一并表示衷心的感谢。

由于条件和水平有限,本书不妥之处,希望读者提出宝贵意见,帮助我们改进提高。

钱苗根

2011年7月于上海

目 录

第 1 章 表面工程概论	1
1.1 表面工程的提出	1
1.2 表面工程的内容	6
1.3 表面工程的应用	9
1.4 表面工程的发展	27
第 2 章 固体表面结构	30
2.1 固体的结合键和表面的不饱和键	30
2.2 理想表面、清洁表面和实际表面	31
2.3 表面特征力学和势场	39
[选择阅读]表面科学的某些概念和理论	47
2.4 表面晶体学	47
2.5 表面热力学	56
2.6 表面动力学	60
2.7 表面电子学	75
第 3 章 固体表面性能	84
3.1 固体表面的力学性能	84
3.2 固体表面的化学性能	103
3.3 固体表面的物理性能	142
第 4 章 表面覆盖工程	187
4.1 电镀与化学镀	187
4.2 金属表面的化学处理	208
4.3 表面涂敷	226
第 5 章 气相沉积工程	261
5.1 气相沉积与薄膜	261
5.2 物理气相沉积	265
5.3 化学气相沉积	300

第 6 章 表面改性工程	306
6.1 金属材料表面改性	306
6.2 无机非金属材料表面改性	359
6.3 高分子材料表面改性	370
第 7 章 表面复合工程	377
7.1 电化学技术与某些表面技术的复合	377
7.2 真空镀膜与某些表面技术的复合	380
7.3 表面镀(涂)覆与微/纳米技术的复合	394
7.4 表面热处理与某些表面技术的复合	403
7.5 高束能表面处理与某些表面技术的复合	405
第 8 章 表面加工制造	409
8.1 表面加工技术简介	409
8.2 微电子工业和微机电系统的微细加工	434
第 9 章 表面工程设计	440
9.1 表面工程设计的要素与特征	440
9.2 表面工程设计的类型与方法	442
第 10 章 表面测试分析	450
10.1 表面分析的类别、特点和功能	450
10.2 表面分析仪器和测试技术简介	458
参考文献	477

Contents

Chapter 1 Introduction to surface engineering	1
1.1 Proposition of the concept of surface engineering	1
1.2 Contents of surface engineering	6
1.3 Application of surface engineering	9
1.4 Development of surface engineering	27
Chapter 2 Surface structure of solid	30
2.1 The chemical bond and the unsaturated bonds of surface	30
2.2 Ideal surface, clean surface and practical surface	31
2.3 Characteristic mechanics of surface and potential field	39
【Selective Reading】Some concepts and theories of surface science	47
2.4 Surface crystal science	47
2.5 Surface thermodynamics	56
2.6 Surface kinetics	60
2.7 Surface electronics	75
Chapter 3 Properties of solid surface	84
3.1 Mechanical properties of solid surface	84
3.2 Chemical properties of solid surface	103
3.3 Physical properties of solid surface	142
Chapter 4 Engineering of surface coverage	187
4.1 Electroplating and electroless plating	187
4.2 Chemical treatment of metallic surface	208
4.3 Surface coating	226
Chapter 5 Engineering of vapor deposition	261
5.1 Vapor deposition and film	261
5.2 Physical vapor deposition, PVD	265
5.3 Chemical vapor deposition	300

Chapter 6	Enineering of surface modification	306
6.1	Surface modification of metallic materials	306
6.2	Surface modification of inorganic non-metallic materials	359
6.3	Surface modification of polymer materials	370
Chapter 7	Surface composite engineering	377
7.1	Combination of elector-chemical technolygy and some surface techniques	377
7.2	Combination of vacuum coating and some surface techniques	380
7.3	Combination of surface coatng and micro-/nano-technology	394
7.4	Combination of surface heat treatment and some surface techniques	403
7.5	Combination of high energy surface treatment and some surface techniques	405
Chapter 8	Surface machining and manufacturing	409
8.1	Introduction to surface machining techniques	409
8.2	Micro-machining in the micro-electron industry and micro electro-mechanical system(MEMS)	434
Chapter 9	Surface engineering design	400
9.1	Elements and features of surface engineering design	400
9.2	Types and methods of surface engineering design	442
Chapter 10	Surface test analysis	450
10.1	Types, features and functions of surface analysis	450
10.2	Introduction to surface analyzing devices and test techniques	458
Referemces		477

第1章 表面工程概论

表面工程是一门正在迅速发展的综合性边缘学科。它是根据人们的需要,运用各种物理、化学、生物的方法,使材料、零部件、构件以及元器件等表面,具有所要求的成分、结构和性能。表面工程的应用有耐蚀、耐磨、修复、强化、装饰等,也有光、电、磁、声、热、化学、生物和特殊机械功能方面的应用。表面工程所涉及的基体材料,不仅是金属材料,也包括无机非金属材料、有机高分子材料以及复合材料的各种固体材料。表面工程在知识经济发展过程中,与新能源、新材料、计算机、信息技术、先进制造、生命科学等一样,具有十分重要的作用。今后表面工程仍将快速发展,努力满足人们日益增加的需求,并且更加重视节能、节材和环境保护的研究,促使绿色的表面工程广泛应用。

本章首先阐述表面工程的发展历程,探讨表面工程的特点。接着,介绍表面工程学科的主要内容,包括应用基础理论、表面覆盖工程、表面改性工程、表面沉积工程、表面复合工程、表面加工制造、表面工程设计和表面测试分析。本章第三部分是概述表面工程的应用,按金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料、复合材料等四个领域分别介绍。本章最后着重讨论表面工程的发展方向 and 前景。本章除了介绍一些与表面工程有关的基本概念或名词外,对本书的阅读作一提纲。

1.1 表面工程的提出

1.1.1 表面界面

物质存在的某种状态或结构,通常称为某一相。严格地说,相是系统中均匀的、与其他部分有界面分开的部分。所谓均匀的,是指这部分的成分和性质从给定范围或宏观来说是相同的,或是以一种连续的方式变化。在一定温度或压力下,含有多个相的系统为复相系。两种不相同之间的界面区称为界面。其类型和性质由两体相的性质决定。物质的聚集态有固、液、气三态,由于气体之间接触时通过气体分子间的相互运动而很快混合在一起,成为由混合气体组成的一个气相,即不存在气-气界面,因此界面有固-固、固-液、固-气、液-液、液-气五种类型。但是,习惯上将两凝聚相之间的边界区域称为界面(interface),两凝聚相与气相形成的界面称为表面(surface)。按此,界面有固-液、液-液、固-固三种类型,表面有固-气、液-气两种类型。

自然界存在着无数的、与界面和表面有关的现象;人们由此进行深入研究,开发出大量的新技术、新产品。某些界面和表面现象示例如下:

1. 固-液界面

液体对固体表面有润湿作用以及与润湿密切相关的黏结、润滑、去污、乳化、分散、印刷等作用。润湿是一种重要的表(界)面现象,人们有时要求液体在固体表面上有高度的润湿性,而有的却要求有不润湿性,这就要求人们在各种条件下采用表面湿润及反湿润技术。洗涤是一

个熟悉的例子,它是用来除去黏在固体基质表面上的污垢,虽然固体基质和污垢是各种各样的,但能否洗净的基本条件是:洗涤液能润湿且直接附着在基质的污垢上,继而侵入污垢—基质界面,削弱两者之间的附着力,使污垢完全脱离基质形成胶粒而漂浮在洗涤液介质中。又一个熟悉的例子是矿物浮选,它是借气泡力来浮起矿石的一种物质分离和选别矿物技术,所用的浮选剂是由捕集剂、起泡剂、pH 调节剂、抑制剂和活化剂等配制而成的,其中主要成分是捕集剂,它能使浮游矿石的表面具有疏水性,从而能粘附于气泡上或由疏水性低密度介质润湿而浮起。

催化是另一种重要的界面现象。固体催化剂使液体在表面发生的化学反应显著加快,这种催化作用是一种化学循环,反应物分子通过和催化剂的短暂化学结合而被活化,转化成产物分子最终脱离催化剂,紧接着新来的反应物分子又重复前者,形成周而复始的催化作用,直到催化剂活性丧失。

电极浸入电解液中通直流电后发生电解反应,即正极氧化,负极还原,由此可用来进行各种电化学的制备和生产。除电解外,还有电镀、电化学反应、腐蚀与防腐等许多涉及到固—液界面的电现象和过程。

2. 液—液界面

表面张力或表面能是液体的一种特性,通常说的表面张力均是对液—气界面而言的。如果是液—液界面,即两种不互溶的液体接触界面,则为“界面张力”。

一相的液滴分散在另一相的液体内部,构成乳化液,它在热力学上是不稳定的,为了使其较为稳定,必须加入一定的乳化剂,通常是表面活性剂或其混合物,其他有细粉状固体、天然或合成的表面活性聚合物。乳化液在工农业生产和日常生活中得到广泛应用。油基泥浆、牛奶、原油都是乳化液,乳液聚合、农药乳剂制剂、洗涤作用、原油脱水等都与乳化液的形成或破坏有关。

3. 固—固界面

固—固界面分为两类:两固相为同一结晶相,只是结晶学方向不同,该界面称为晶界;若两固相不仅结晶学方向不同,而且晶体结构或成分也不同,即它们是不同的相,则两者的界面称为相界。

晶界的存在状态及其在一定条件下发生的行为,如晶界能、晶界中原子排列或错排、晶界迁移、晶界滑动、晶界偏析、晶界脆性、晶间腐蚀等,对材料的变形、相变过程、化学变化以及各种性能都有着极为重要的影响。一般晶界是非共格界面。晶粒内部可出现取向差较小的亚晶粒,而亚晶粒之间的亚晶界可看作由位错行列拼成的半共格界面。完全共格的晶界很少,主要是共格孪生晶界。相对来说,相界的共格、半共格、非共格的特征较为明显,这些特征对材料行为和性能的影响较为显著。

工程上广泛使用各种类型的固体材料,在加工制造过程中会形成各种各样的固—固界面。例如,由切割、研磨、抛光、喷砂、形变、磨损等形面的机械作用界面;由黏结、氧化、腐蚀以及其他化学作用而形成的化学作用界面;由液相析出或气相沉积而形成的液、气相沉积界面;由热压、热锻、烧结、喷涂等粉末工艺而形成的粉末冶金界面;由焊接等方法而形成的焊熔界面;由涂料涂覆和固化而形成的涂装界面;等等。深入研究这些界面或形成过程,在工程上具有重要的意义。

4. 液—气表面

液体分子不像气体分子那样可以自由移动,但又不像固体分子那样在固定位置做振动,而是在分子间引力和分子热运动共同作用下形成的“近程有序,远程无序”的结构。液—气表面

上的液体分子与液体内部所受的力不相同。表面张力或表面能是液-气表面所具有的一种力或能量。

在液-气表面处,少部分能量较高的液体分子可以克服体内部对它的引力而逸出液相,形成蒸发过程。在密闭容器中,由液体进入气相中的分子不能跑出容器,在气相分子的混乱运动中,一些分子与液面碰撞有可能被液体分子的引力抓住重新进入液相,形成冷凝过程。

当气体与液体不互溶时,气体可以分散在液膜内部而形成泡沫现象。

5. 固-气表面

通常所说的表面是指固-气表面,也是我们研究的主要对象。对于固-气表面,又有两种不同的研究对象:

(1) 清洁表面——在特殊环境中经过特殊处理后获得的,不存在吸附、催化反应或杂质扩散等物理、化学效应的表面。例如,经过诸如离子轰击、高温脱附、超高真空中解理、蒸发薄膜、场效应蒸发、化学反应、分子束外延等特殊处理后,保持在 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ Pa 超高真空下外来沾污少到不能用一般表面分析方法探测的表面。这类表面指的是物体最外面的几层原子,通常为 $0.5 \sim 2$ nm 厚度。

(2) 实际表面——暴露在未加控制的大气环境中的固体表面,或者经过切割、研磨、抛光、清洗等加工处理而保持在常温和常压下,也可能在高温和低真空下的表面。例如,金属材料的实际表面,由里到外,可能依次有基体金属表层、加工硬化层(厚度大于 $5 \mu\text{m}$)、氧化层(厚约 10 nm)、吸附气体层(厚约 0.5 nm)和污染层(厚约 5 nm)。实际表面的组成、各层结构和厚度,与材料本身结构、性质有关,也与制备过程、环境介质等因素有关。在现代表面分析技术中,通常把一个或几个原子厚度的表面称为“表面”,而厚一些的表面称为“表层”。表面工程和许多实用表面技术所涉及的表面厚度达数十纳米,有的为微米级,因此在研究实际表面时,要考虑的范围包括表面和表层两部分。

研究清洁表面需要复杂的仪器设备。对于一定的材料,表面的清洁度需要用相应的特殊处理方法和超真空获得的情况来决定,并且,清洁表面与实际应用的表面往往相差很大,得到的研究结果一般不能直接应用到实际中去。但是,它对表面可得到确定的特殊性描述。以此为基础,深入研究表面成分和结构在不同真空度条件下的变化规律,对揭示表面的本质和了解影响材料表面性能的各种因素是重要的。研究实际表面,虽然受到氧化、吸附和沾污的影响而得不到确定的特性描述,但是它可取得一定的具体结论,直接应用于实际,这在控制材料和器件的质量以及研制新材料等方面起着很大的作用。

人们日常生活和工程上涉及固-气表面的现象和过程随处可见。例如:

气体吸附于固-气表面,形成吸附层。气体或蒸气还可能透过固体表面融入其体相成为吸收。吸附与吸收的区别在于前者发生在表面上,后者发生在体相内。但是,有时两者无法界定。麦克贝因(Mc Bain)建议将吸附、吸收、无法界定吸附与吸收的作用、毛细凝结统称为吸着(sorption)。

上面曾谈及表面催化现象,实际上催化剂可以是气体(如一氧化碳催化二氧化硫氧化成硫酸)、液体(如盐酸催化淀粉水解成葡萄糖)或固体(如合成氨的铁催化剂),并且催化反应可以发生在各种表面和界面上。对于固-气表面,这种催化反应的主要步骤是:反应物在表面上发生化学吸附;吸附分子经表面扩散相遇;表面反应或键重排;反应产物吸附。微观研究表明,催化剂表面不同位置有不同的激活能,台阶、扭折或杂质、缺陷所在处构成活性中心。这说明表

面状态对催化作用有显著影响。催化剂可以加速那些具有重要经济价值但速率特慢的反应。合成氨是个典型的实例。铁催化剂等用于合成氨工业,不仅显著提高反应速率,实现从空气中固定氮而廉价地制得氨,并且建立能耗低、自动化程度高和综合利用好的完整的工艺流程体系。

纳米粒子的粒径大约为 1~100nm,表面积很大,当粒径为 10nm 左右时,其表面原子数与总原子数之比高达 50%。纳米粒子因有大的表面能,表面有严重的失配价态,而具有独特的物理和化学性质。许多高效多相催化剂的活性组分都是纳米粒子。目前已有许多较为成熟的物理方法和化学方法来制备纳米粒子,并且能控制粒径、粒径分布和粒子状态。由一种或多种纳米粒子在一定工艺条件下有可能制备出具有优异性能的纳米材料。

热力学计算表明,大多数金属在室温就能自发地氧化,但在表面氧化层之后,扩散受到阻碍,从而使氧化速率降低。因此,金属的氧化与温度、时间有关,也与氧化物层的性质有关。氧化物层的形成过程是:当氧分子开始与金属表面接触时便发生分解,形成单层的氧原子吸附层,氧与电子的亲合力比金属大,因而形成氧离子;负的氧离子与正的金属离子结合,逐步生成金属氧化物层。在氧化物-金属界面上发生还原反应,即 $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}$ 。在氧化物-氧界面上发生氧化反应,即 $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e} \rightarrow \text{O}^{2-}$ 。合起来的反应便是 $\text{Me} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{MeO}$ 。可见,氧化时金属离子必须向外(阴极界面)扩散,或氧离子必须向内(阳极界面)扩散,或是两者同时进行。当氧化物层增厚时扩散距离增加,跨越氧化物层的电场减弱,因而使氧化物层的长大速度减缓。通常把厚度小于 300nm 的氧化物层称作氧化膜;厚度大于 300nm 后,就称为氧化皮。这种氧化皮能否起保护作用,基本条件是氧化皮的体积(V_{meo})比用来形成它的金属体积(V_{me})大,能够形成连续的氧化皮。但是,氧化皮的保护作用如何,还取决于它对金属离子和氧离子的阻碍情况。例如,铁在高于 560℃ 时,生成三种氧化物:外层是 Fe_2O_3 ;中层是 Fe_3O_4 ;内层是溶有氧的 FeO ,是一种以化合物为基的缺陷固溶体,称作郁氏体。这三种氧化物对扩散物质的阻碍作用很小,保护性较差,尤其是厚度较大的郁氏体,结构不致密,保护性更差,因此碳钢零件一般只能用到 400℃ 左右。对于更高温度下使用的零件,就需要用抗氧化钢来制造。另外,有些金属,例如镁,其氧化皮的长大是空气中的氧通过氧化物层中的缝隙向内扩散与金属作用而实现的,生成的氧化皮不连续和多孔,不具有保护作用。

需要指出,有时界面与表面交织在一起,难以区分,并且,材料在加工、制造过程中,界面与表面状况经常是变化的。例如许多固-固界面在形成过程中,许多反应物质先以液态或气态存在,即先出现固-气表面和固-液界面,然后在一定条件下(通常为冷凝)才转变为固-固界面。因此,表面工程的研究,经常要涉及多种界面与表面问题;除了固-气表面之外,固-固等界面也是表面工程的重要研究对象。

1.1.2 表面技术

表面现象和过程在自然界中是普遍存在的。广义地说,表面技术(surface technology; surfacing)是直接与各表面现象或过程有关的、能为人类造福或被人们直接利用的技术。

人们使用表面技术已有悠久的历史。我国早在战国时期已进行钢的淬火,使钢的表面获得坚硬层。欧洲使用类似的技术也有很长的历史。但是,表面技术的迅速发展是从 19 世纪工业革命开始的,近 50 多年来则发展得更为迅速。一方面,人们在广泛使用和不断试验摸索过

程中积累了丰富的经验;另一方面,20世纪60年代末形成的表面科学以及其他学科的各种先进技术的介入给予了有力的促进,从而使表面技术进入了一个新的发展时期。

现在表面技术的应用已经十分广泛。使用表面技术的主要目的是:提高材料抵御环境作用的能力;赋予材料表面某种功能特性,包括光、电、磁、热、声、吸附、催化、分离等各种物理性能和化学性能;实现特定的表面加工来制造构件、零部件和元器件等。

表面技术主要是通过以下两条途径来提高材料抵御环境作用的能力和赋予材料表面某种功能特性:

(1) 施加各种覆盖层。主要是采用各种涂层技术,包括电镀、电刷镀、化学镀、涂装、黏结、堆焊、熔结、热喷涂、塑料粉末涂覆、热浸涂、搪瓷涂覆、陶瓷涂覆、真空蒸镀、溅射镀、离子镀、分子束外延制膜、化学气相沉积、离子束合成膜技术等。此外,还有其他形式的覆盖层,例如各种金属经氧化和磷处理后的膜层、包箔、贴片的整体覆盖层,缓蚀剂的暂时覆盖层,等等。

(2) 用机械、物理、化学等方法,改变材料表面的形貌、化学成分、相组成、微观结构、缺陷状态或应力状态,即采用各种表面改性技术。主要有喷丸强化、表面热处理、高密度太阳能表面处理、离子注入表面改性等。

除了上面举例的表面技术之外,还有许多直接与表面现象或过程有关的表面技术,例如表面润湿及反润湿技术、表面催化技术、膜技术、表面化学技术等。它们在工程上也有着重要的应用。

表面技术是一个非常宽广的科学技术领域,是一门广博精深和具有极高实用价值的基础技术,大量表面技术属于高技术范畴,在知识经济社会发展过程中占有重要的地位。

1.1.3 表面科学

表面科学(surface science)是经过逐步发展而在20世纪60年代末形成的一门边缘学科。那时人们已经从理论和实验上充分认识到固体表面与固体内部(体相)具有不同的结构和组成,因而有着不同的物理性质和化学性质。也就是说,描述三维体相物质属性的定律,已经不能描述固体的表面现象和过程,需要有表面科学这门新学科从理论上确切地描述表面原子、分子和电子的存在状态及运动规律。

表面科学主要包括以下三部分内容:

(1) 表面物理 它所研究的表面是指固体最外面的几层原子(通常为 $0.5\sim 20\text{nm}$),以及在表面上可能存在的吸附层。表面物理是研究表面和吸附层的各种物理性质与表面成分、结构之间的关系。

(2) 表面化学 它研究表(界)面现象的物理化学。表(界)面现象涉及吸附作用、润湿作用、表面电现象、膜化学、黏附作用、液体与固体的表面性质、表面活性剂以及有关和各种作用等。

(3) 表面分析 它是用各种显微镜、分析谱仪器和方法,深入了解表面形貌和显微结构、表面成分、表面原子排列结构、原子动态和受激态以及表面的电子结构等,即从宏观到微观对表面进行分析研究,从而正确描述固体、液体表面和利用各种表面特性。

表面的研究涉及半导体物理、金属物理、超高真空物理、电化学、催化理论、材料科学、生物科学、能源科学、环境保护等学科,人们采用“表面科学”这一名词概括其研究内涵。表面科学的基本原理广泛应用于工业、农业、生物、医药乃至人们的日常生活中。表面科学的形成和发展,给予表面技术有力的促进,使得它们进入了一个新的发展时期。

1.1.4 表面工程

学术界通常认为表面工程(surface engineering)就是表面技术、表面改性(surface modification)等,即这些名词术语互为通用,彼此没有严格的界定。如果在涵义上有所区分,那么表面工程有以下两个特点:

(1) 根据工程需要,用比较大而复杂的设备来实施工艺,使材料表面具有所要求的成分、结构和性能。相对来说,表面工程需要较多的人力和物力。

(2) 表面工程常需要多种学科的交叉,多种表面技术的复合或多种先进技术、适用技术的集成。它把各类表面技术和基体材料以及经济核算、资源选择、能源使用、环境保护等作为一个系统工程进行优化设计,以最佳的方式满足工程需要。

“表面工程”这一概念是英国格兰伯明翰大学 T. Bell 教授在 1983 年提出的,并且由他组建了英国伯明翰大学表面工程研究所,1985 年创办了《表面工程》杂志。同年,日本京都大学远藤吉朗出版了《表面工学》专著,阐述了金属表面的损伤类型及防止方法。1986 年,在国际材料与热处理第五届年会上,按照 T. Bell 教授的提议,国际材料与热处理联合会改名为国际热处理与表面工程联合会,促进了国际表面工程的发展。

近 20 多年来我国表面工程事业取得了长足的进步。1987 年我国机械表面工程学会组建了表面工程研究所,次年召开了“全国首届表面工程现状与未来研讨会”和创办了中国《表面工程》期刊(现已改版为《中国表面工程》,国内外公开发行)。许多重要的期刊经常刊登表面工程的研究、生产、动态、市场方面的文章。一系列有关表面工程的专著、教材、手册、论文集相继出版发行。国家和地方政府积极扶持一些表面工程的重大项目,安排专项资金开展工作。许多院校相继开设表面工程专业和研究机构。全国各地表面工程及相关企业纷纷建立,形成了一个庞大的市场。经过多年的发展,表面工程的内涵已有了较大的延伸和丰富。我国表面工程事业的蓬勃发展,为经济建设做出了巨大的贡献,同时在科学技术上做出了广泛和独特的贡献。

1.2 表面工程的内容

1.2.1 应用基础理论

表面工程是一门应用性很强的学科,但是它涉及的基础理论却十分广泛,并且随着表面工程的发展而扩展和深化。本书主要从应用出发,涉及下列应用基础理论:

1. 真空状态及稀薄气体理论

许多表面工程的研究与应用都涉及到真空方面的理论和技术,为此要深入研究有些气体尤其是稀薄气体中的现象和基本定律。其中的重点有两个:一是用气体分子运动论来研究稀薄气体中的现象,二是稀薄气体的一些电现象。

2. 液体及其表面现象

液体的聚集状态介于气体和固体之间。液体的表面张力、润湿与毛细管现象、粘滞性、表面吸附等原理在表面工程中经常应用。表面活性剂能显著改善表(界)面性质,应用甚广。

3. 固体及其表面现象

固体材料是工程技术中最普遍使用的材料。固体表面结构不能简单地看作体相结构的终

止,而是看作发生了显著的变化:一是化学组成常和体相不同,包括化学组成在表面上的分布和垂直方向上的浓度梯度;二是表面原子往往倾向于进入新的平衡位置,改变原子间的距离,改变配位数,甚至重建表面原子排列结构;三是表面电子结构的改变,例如晶体表面由于原子排列三维平移周期性中断,或因表面重构、吸附等变化而产生的不同于体相的电子能态;四是表面上外来物的吸附。由于上述结构和组成上的变化,固体表面性质有了显著的改变,并且描述三维体相物质属性的定律,已经不能使用于描述固体的表面现象。因此,掌握表面工程中有关固体及表面结构和组成、表面热力学、表面动力学等方面的知识显得更为重要。

4. 等离子体的性质与产生

自从18世纪中期人们发现物质存在的第四态——等离子体以来,对它的认识和利用一直在不断的深化,尤其是近30年中,等离子体的应用范围迅速扩展。现代表面工程已越来越多地采用等离子体技术,将它作为一种低温、高效、节能、无污染的基本方法,在许多工程项目中取得了很大的成功,因此需要深入了解等离子体的性质和产生原因等知识。

5. 固体与气体之间的表面现象

固体分子亦有表面自由能,但是固体不具有流动性,难于通过减小表面积来降低表面自由能,而只能通过吸附,使气体分子在固体表面上聚集,以减少气-固表面来降低表面自由能。同时,停留在固体表面上的气体分子在一定条件下可以重新回到气相,即存在解吸。若吸附速率与解吸速率相等,则吸附达到平衡。目前固-气吸附理论已广泛应用于相催化、气相分离纯化、废气处理、色谱分析等生产实际和科学研究中,也在表面工程中得到广泛应用,因此需要掌握吸附类型、吸附曲线、吸附等温式、固-气相催化等理论知识。另外,越来越多的表面镀覆过程是在密闭的容器中、在一定的真空条件下进行的,各种吸附与解吸对容器内压强以及镀覆质量产生显著影响,如果容器内有带电质点,那么还会出现一系列的新现象,因此要深入了解这些现象以及研究得到的理论。

6. 胶体理论

一种或几种物质分散在另一种物质中构成了分散系统,按其分散粒子的大小可大致分为分子分散系统(分散粒子半径小于 10^{-9} m)、胶体分散系统(分散粒子半径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}$ m范围内)、粗分散系统(分散粒子半径在 $10^{-7} \sim 10^{-5}$ m范围内)三类。胶体分散系统中的分散粒子可简称为胶体或胶体粒子,它们可以是单个分子(高分子化合物),也可以是多个分子的聚集物,其大小不限于三维尺寸均在上述范围内。胶体粒子可以是固体也可以是液体或气体。胶体分散系统有许多独特的表面性质和其他性质,已在生产实际和日常生活中得到广泛应用,并且在当代科学技术前沿如纳米材料制备、生物膜模拟、LB膜和自组装等技术中也获得重要应用。胶体理论主要是胶体化学,对深入研究胶体、大分子溶液、乳状液和其他各种分散体系及与表面现象有关的体系的物理、化学和力学性质是十分重要的。

7. 电化学与腐蚀理论

电化学是涉及电流与化学反应的相互作用以及电能与化学能相互转化的一门科学。电化学方法的特点是在溶液中施加外电场,由于在电极/溶液界面形成的双电层厚度很薄,电场强度极强,因而属于极限条件下制备的方法。电化学系统包括电极和电解质两部分,其实质为电池,在基础内容上相应分为电极学(电极的热力学和动力学)和电解质学(电介质的热力学和动力学)两方面。电化学在工业上用于电镀、电解、化学电源、金属防蚀以及功能材料制备等重要领域。在腐蚀方面,绝大部分金属腐蚀是电化学原因引起的,研究电化学腐蚀理论对于金属防