

表面预处理 实用手册

李丽波 国绍文 编



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

表面预处理实用手册

李丽波 国绍文 编



机械工业出版社

本书系统全面地介绍了表面预处理技术,内容包括基础知识、表面整平、除垢、脱脂、浸蚀、氧化、磷化、钝化、表面预处理设备、表面预处理环保要求及对策。本书将实用的表面预处理技术进行总结提炼,注重知识和技能紧密联系,涵盖了实际表面预处理过程中的各种实用配方及工艺,实用性强。

本书可供表面工程技术人员、工人阅读使用,也可供相关专业的在校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

表面预处理实用手册/李丽波,国绍文编. —北京:机械工业出版社, 2014. 1

ISBN 978-7-111-44816-7

I. ①表… II. ①李…②国… III. ①表面预处理—技术手册
IV. ①TG174. 44-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 273236 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑:陈保华 责任编辑:陈保华 吕 芳

版式设计:霍永明 责任校对:刘 岚

封面设计:姚 毅 责任印制:李 洋

三河市宏达印刷有限公司印刷

2014 年 2 月第 1 版第 1 次印刷

169mm×239mm·22.5 印张·517 千字

0001—3000 册

标准书号:ISBN 978-7-111-44816-7

定价:52.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
(策划编辑:1010) 88379734

电话服务

社服务中心:(010)88361066

销售一部:(010)68326294

销售二部:(010)88379649

读者购书热线:(010)88379203

网络服务

教材网:<http://www.cmpedu.com>

机工官网:<http://www.cmpbook.com>

机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

封面无防伪标均为盗版



前 言

随着现代科学技术的发展,机械设备日趋复杂,材料种类日益增多,人们对各种材料表面的质量要求也越来越高,这极大地推动着表面处理技术的飞速发展。在表面处理技术中,预处理是重要前提和关键步骤,被广泛应用于各种与表面工程相关的工业生产中。工件在加工、运输、存放等过程中,表面往往带有氧化皮、锈蚀、制模残留的型砂、焊渣、尘土以及油和其他污物。若要求涂(镀)层牢固地附着在工件表面上,则在涂装、电镀前就必须对工件表面进行清理,否则,不仅影响涂(镀)层与金属的结合力和耐蚀性,而且即使有涂(镀)层防护也会造成基体金属继续腐蚀,使涂(镀)层剥落,影响工件的力学性能和使用寿命。因此,工件涂装、电镀前的表面预处理是获得质量优良的防护层,延长产品使用寿命的重要保证。表面加工前,对材料及其制品进行机械、化学或电化学处理,使表面呈净化、粗化或钝化状态,以便进行后续表面处理的过程称为表面预处理。涂(镀)前的表面预处理包括以下三个方面的内容:

1) 清除表面的各种污垢,如锈蚀、氧化皮、焊渣、细砂、灰尘、水垢、木刺、树脂、脱模油、碱性物质等。

2) 进行化学处理,如对钢铁制件涂装前进行磷化、钝化处理,对铝制件涂装前进行氧化处理,对塑料制件涂装前进行特种化学处理,对木制品涂装前进行漂白染色处理,对非金属电镀前进行化学镀处理等。

3) 进行磨光和粗糙处理,如用锤平的办法平整钣金件不平的缺陷,锉掉毛刺,用砂纸磨光;木制品应将木刺、刨痕打磨平滑。如果表面粗糙度值过低,则会影响涂层附着力,此时需要用砂纸打磨使表面粗糙,以提高涂层附着力。

本书从实用角度出发,对预处理的基础知识和实际操作中的各个步骤,包括表面整平、除垢、脱脂、浸蚀、氧化、磷化、钝化等进行了详细的叙述,对各工艺过程的注意事项进行了说明,并介绍了表面预处理设备、环保要求及对策。本书内容丰富翔实,重点突出,实用性强,旨在为表面工程技术人员、工人和相关专业的在校师生提供参考。

全书共10章,李丽波编写第1、3、4、5、6、7、8、10章,国绍文编写第2、9章及附录。全书由李丽波负责统稿、整理、修改。

本书参考了相关文献资料,在此对文献作者表示衷心的感谢和诚挚的敬意。在本书编写过程中,得到了王文涛、王佳佳、杨硕等研究生的帮助,他们为本书的文字、图表输入做了大量的工作,在此表示感谢。

由于编者水平有限,书中难免有疏漏及不确切、不恰当之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

目 录

前言

第1章 基础知识	1
1.1 表面预处理技术概述	1
1.1.1 表面预处理技术的发展	1
1.1.2 表面预处理技术的含义及作用	1
1.1.3 表面预处理技术的内容	3
1.1.4 表面预处理技术的应用	3
1.2 材料的表面与界面	5
1.2.1 固体表面的结构	5
1.2.2 表面热力学	12
1.2.3 表面吸附	16
1.2.4 表面润湿	27
1.2.5 表面扩散	30
1.3 电化学基本概念与电解定律	35
1.3.1 基本概念	35
1.3.2 法拉第定律	42
1.4 金属腐蚀基本理论	44
1.4.1 腐蚀分类	44
1.4.2 腐蚀机理	46
1.4.3 电位-pH 值图	48
1.4.4 腐蚀速率	53
1.5 表面的摩擦与磨损	55
1.5.1 摩擦	55
1.5.2 磨损	59
第2章 表面整平	61
2.1 磨光	61
2.1.1 磨光过程	61
2.1.2 磨料	61
2.1.3 磨光轮	67
2.1.4 磨光带	67
2.1.5 磨光润滑剂	68
2.1.6 磨光的注意事项	68
2.2 抛光	70
2.2.1 机械抛光	71
2.2.2 化学抛光	78

2.2.3 电解抛光	105
2.3 喷砂	125
2.4 喷丸和抛丸	128
2.4.1 丸的种类	128
2.4.2 喷丸工艺	129
2.4.3 质量评定	129
2.5 刷光	130
2.5.1 刷轮的种类	130
2.5.2 刷轮与刷光参数的选择	132
2.6 成批光饰	133
2.6.1 磨削介质	133
2.6.2 普通滚光	135
2.6.3 振动光饰	136
2.6.4 离心滚光	138
2.6.5 离心盘光饰	139
2.6.6 旋转光饰	139
第3章 除垢	140
3.1 概述	140
3.1.1 污垢分类	140
3.1.2 污垢分析	143
3.2 锈垢	144
3.3 水垢	146
3.4 生物污垢（生物覆盖层）	148
3.5 除垢方法与质量要求	148
3.5.1 除垢方法	148
3.5.2 除垢质量要求	155
3.6 水基清洗	157
3.6.1 表面活性和表面活性剂	157
3.6.2 表面活性剂的作用	168
3.6.3 水基清洗原理	174
3.6.4 助剂	175
3.6.5 常用金属水基清洗剂配方举例	177
3.6.6 水基清洗工艺	179
第4章 脱脂	185
4.1 概述	185
4.1.1 表面处理中的常见油脂	185
4.1.2 常用脱脂方法	185
4.2 有机溶剂脱脂	186
4.2.1 常用的有机溶剂	186
4.2.2 常用有机溶剂脱脂方法	187

4.2.3 有机溶剂脱脂注意事项	188
4.3 化学脱脂	189
4.3.1 碱性脱脂	189
4.3.2 酸性脱脂	195
4.3.3 乳化脱脂	196
4.3.4 低温多功能脱脂	196
4.3.5 化学脱脂注意事项	200
4.4 电化学脱脂	203
4.4.1 电化学脱脂原理	203
4.4.2 电化学脱脂分类	203
4.4.3 电化学脱脂工艺规范	204
4.4.4 电化学脱脂影响因素	204
4.4.5 电化学脱脂注意事项	206
4.5 超声波脱脂	206
4.5.1 超声波脱脂原理	207
4.5.2 超声波脱脂工艺规范	207
4.5.3 超声波脱脂注意事项	207
4.6 手工脱脂	208
4.6.1 手工脱脂特点	208
4.6.2 手工脱脂应用	208
4.7 滚筒脱脂	208
4.7.1 滚筒脱脂原理	208
4.7.2 滚筒脱脂工艺规范	209
4.8 脱脂效果的评定	209
第5章 浸蚀	211
5.1 概述	211
5.2 化学浸蚀	211
5.2.1 常用浸蚀剂	211
5.2.2 化学浸蚀液配方及工艺条件	213
5.2.3 化学浸蚀注意事项	219
5.3 电化学浸蚀	220
5.4 脱脂-浸蚀联合处理	221
5.5 工序间防锈	222
5.5.1 防锈水	222
5.5.2 乳化型防锈油	224
第6章 氧化	228
6.1 概述	228
6.2 钢铁的氧化	228
6.2.1 碱性氧化（高温发蓝）	228
6.2.2 常温发蓝	232

6.3 铝及铝合金的氧化	234
6.3.1 化学氧化	234
6.3.2 阳极氧化（电化学氧化）	239
6.3.3 氧化膜的着色	253
6.3.4 氧化膜的封闭处理	255
6.4 镁及镁合金的氧化	257
6.4.1 化学氧化	257
6.4.2 电化学氧化	259
6.5 铜及铜合金的氧化	260
6.5.1 氧化工艺流程	260
6.5.2 溶液配方及工艺条件	260
6.5.3 工艺操作中的注意事项	261
第7章 磷化	262
7.1 概述	262
7.1.1 磷化分类	262
7.1.2 磷化原理	266
7.2 磷化工艺	268
7.2.1 磷化处理工艺流程	268
7.2.2 磷化液配方及工艺条件	269
7.2.3 磷化液的配制与维护	275
7.2.4 磷化的影响因素	276
7.2.5 磷化工艺注意事项	278
7.3 磷化后处理	282
7.4 磷化膜的质量评定	283
7.5 着色磷化膜	283
7.5.1 化学着色工艺	284
7.5.2 电化学着色工艺	284
第8章 钝化	286
8.1 概述	286
8.1.1 钝化的定义	286
8.1.2 钝化机理	286
8.2 钢铁的钝化	287
8.2.1 铬酸盐钝化	287
8.2.2 草酸盐钝化	288
8.2.3 钢铁钝化的注意事项	289
8.3 锌（镀层）的钝化	290
8.3.1 锌（镀层）钝化膜生成机理	290
8.3.2 锌（镀层）的钝化工艺	291
8.4 铜及铜合金的钝化	307
8.4.1 化学钝化	307

8.4.2 电化学钝化	309
8.5 铝及铝合金的钝化	309
8.5.1 化学氧化后钝化	309
8.5.2 阳极氧化后钝化	310
8.6 银的钝化	310
8.6.1 银的钝化工艺	310
8.6.2 银钝化的注意事项	311
8.7 磷化后钝化	311
8.7.1 涂装磷化后钝化	312
8.7.2 防腐蚀磷化后钝化	312
第9章 表面预处理设备	313
9.1 物理预处理设备	313
9.1.1 超声波清洗设备	313
9.1.2 喷砂处理设备	315
9.1.3 抛丸处理设备	318
9.1.4 滚光、抛光、磨光处理设备	319
9.1.5 高压水处理设备	323
9.2 化学预处理设备	323
9.2.1 槽体	323
9.2.2 槽液加热装置及加热槽	324
9.2.3 通风装置	326
9.2.4 槽液搅拌装置	326
第10章 表面预处理环保要求及对策	327
10.1 概述	327
10.1.1 预处理中的主要环保问题	327
10.1.2 废水排放标准	327
10.2 预处理过程中废水的特点及成分	338
10.2.1 预处理废水对环境的影响	338
10.2.2 预处理液成分分析	338
10.3 预处理废水处理	339
10.3.1 工业废水处理等级	339
10.3.2 工业废水处理方法	340
10.3.3 涂装预处理废水处理方法	341
附录	344
附录 A 298.15K 时一些电极在酸性溶液中的标准（还原）电极电位	344
附录 B 298.15K 时一些电极在碱性溶液中的标准（还原）电极电位	349
参考文献	352

第1章 基础知识

1.1 表面预处理技术概述

1.1.1 表面预处理技术的发展

随着表面处理的应用日益广泛,预处理技术的发展也越来越迅速。预处理是材料进入表面处理工序前的重要步骤,它可以提高基体与涂层间的综合耐久性并提高涂覆产品的质量。现在表面预处理不仅涉及金属基体,而且也涉及日益被广泛应用的大量塑料基体。

早期的预处理技术和设备简单、粗糙,以手工为主。在20世纪40年代以前,表面预处理主要以简单水洗、手工打磨、揩擦为主。40年代,传统水剂及有机溶剂开始大量应用。50年代,超声波清洗的出现,改进了预处理装置。60年代,出现了高压喷射枪,喷射压力约为5MPa,大大改善了预处理的效果。70—80年代,提出了“以水代油”的口号,水基清洗剂迅速发展,各种金属清洗剂大量出现;大量清洗设备向系列化、标准化、自动化方向发展;高清洁度、高生产率的自动预处理线出现。90年代以后,化学除锈、电化学除锈大量工业化应用;高效磷化液,多种二合一、三合一、四合一处理液出现,将脱脂、除锈、磷化结合起来高效处理;大型高压自动化环保型干、湿喷砂机出现,实现除锈、粗化一次完成;高压、超高压喷射枪出现,压力可达240MPa以上;由于环保法规日益严格,预处理及处理后的三废治理引起重视,三废利用技术开始出现,并快速发展;环保型预处理技术及设备,如无尘喷砂、环保型预处理剂、绿色喷涂技术也开始应用。预处理技术的发展,促进了清洗装置的改进、新的磷化技术和后续处理工艺的应用。

1.1.2 表面预处理技术的含义及作用

在各种工件的加工生产中,表面预处理是工件制造或维修过程中的重要工序,是工件表面尺寸精度、几何精度、表面粗糙度检测,表面强化性能、力学性能检测,表面腐蚀、磨损、疲劳、划伤、黏着情况检测的前提,也是保证工件表面处理质量的关键环节。工件表面预处理的质量,直接影响零件表面分析、表面测量、表面加工、表面处理及整机或部件的装配质量,进而影响工件与整机的可靠性与寿命。随着科学现代化的发展,机械设备日益复杂,对工件表面的质量要求也越来越高。因此,提高工件表面预处理质量、效率已成为提高产品质量、劳动生产率和降低生产成本的关键之一。

表面预处理是指用机械、物理或化学等方法清除原始覆盖层,改善基体表面原始状态,为后续加工提供良好的基础表面。表面预处理又称为表面清理、表面预处理、表面预加工等。按照操作方法,表面预处理可以分为机械处理和化学(或电化学)处理两

类。机械处理分为砂轮研磨、机械抛光、喷砂喷丸、其他抛光等。化学处理分为酸性脱脂、碱性脱脂、乳液脱脂、溶剂脱脂、电解脱脂、超声波脱脂、电解抛光、化学抛光等。按照工艺过程,可分为表面净化处理、表面粗化处理、表面活化处理、表面转化膜处理(磷化、氧化、钝化)等。

(1) 表面净化处理 表面净化处理主要是指除去以表面尘埃、油脂、污垢等杂质为主要构成的表面物理性覆盖层,使基体表面达到必要的洁净度。在实际生产中,表面净化处理主要是指表面脱脂处理和表面除锈处理。

(2) 表面粗化处理 表面粗化处理能够使基体表面达到所需的表面粗糙度,主要用于表面涂层工艺,以增加涂层与基体的接触面积,减少涂层收缩应力,产生锁扣效应,从而提高结合强度。

(3) 表面活化处理 表面活化处理的目的是除去表面的氧化层、疲劳层,露出新鲜金属,使基体表面活化,提高基体表面自由能。表面活化处理主要用于表面涂层工艺,以提高基体分子与涂层分子的结合力,提高涂层结合强度。表面活化处理一般需要首先进行表面净化处理。

(4) 表面转化膜处理 表面转化膜处理是通过化学或电化学方法,使基体和溶液的界面上发生化学反应,并在基体表面形成一层附着良好的保护膜,主要包括磷化、氧化、钝化等。

基体预处理是为涂层工艺做准备的。涂层制备技术按原理分为电镀、电铸、氧化、化学镀、化学转化膜处理、热浸镀、热喷涂、热烫印、化学热处理、堆焊、物理气相沉积、化学气相沉积、离子注入、涂装、电泳、静电喷涂、激光表面处理、形成超硬膜等。不同的涂层制备技术对预处理的要求也不一样。例如,大型钢结构热喷涂锌和铝涂层时对预处理的要求是:喷砂处理,基体表面粗糙度 R_z 值为 $40 \sim 80 \mu\text{m}$,干燥、无灰尘、无油污、无氧化皮、无锈迹。而化学镀镍涂层制备对预处理的要求是:脱脂→除锈→水洗→闪镀,基体表面无油污,无锈迹,无铅、锌等污染即可,没有表面粗糙度的要求。

基体预处理质量直接影响涂层的制备和质量。例如,对有、无磷化处理的同一涂层进行盐雾试验,结果约相差1倍。由此可见,脱脂、磷化等预处理对涂层的耐蚀性起非常关键的作用。再如,在人工水晶钻石表面镀覆银层的过程中,预处理中的敏化工序若不当,则易导致银层泛黄。

基体表面预处理主要有两个目的:一是提高涂层与基体的结合强度,二是增加涂层的功能(防腐蚀、防磨损及特殊功能)。涂层与基体的结合类型(附着力)主要有:冶金结合,机械结合,吸附结合(范德华力物理吸附和共价键化学吸附),扩散结合,化学结合。某种具体的涂层与基体的结合可能是一种或多种附着力共同作用的结果,但总有一种是占主导地位的。例如,某些涂料涂层及热喷涂涂层与基体的结合以机械力为主,这就要求预处理不仅要脱脂、除锈,还要粗化基体表面。其目的是:增大涂层与基体的接触面积;增强涂层材料与基体表面的嵌合作用,以提高涂层与基体的附着力。但电镀层及有机涂料层的附着力则主要是化学吸附,所以基体表面越光滑越好。此时涂层与基体表面形成共价键而产生了吸附力,化学键合力比范德华作用力大100倍以上。其

过程是涂料分子迁移至工件表面，涂料中大分子的极性基团向工件中的极性基团靠近，当距离小于0.5nm时能够相互吸引，产生范德华作用力和氢键。这里良好结合的必要条件是基体表面干净，无油、无锈，使涂料的大分子极性基团与工件中的极性基团充分“靠近”。若进一步通过磷化膜、钝化膜加强这种“靠近”，则不仅会使涂料层与工件表面键合力加强，而且还会将磷化膜的耐蚀性与涂料层的耐蚀性联合起来（不是简单的叠加），从而大大提高涂料层的耐蚀性。

1.1.3 表面预处理技术的内容

目前，生产中常用的预处理技术及方法见表1-1。

表1-1 生产中常用的预处理技术及方法

基体预处理	表面整平		磨光与抛光	手工、机械
			成批光饰	机械
			其他机械方法	喷砂、喷丸或抛丸、刷光
	表面清洗	脱脂	有机溶剂脱脂	手工刷、擦，机械浸、淋
			化学脱脂	用碱液、酸液、金属清洗剂、钝化液
			气相（蒸气）脱脂	溶剂气相；气、浸组合
			电化学脱脂	阴极脱脂，阳极脱脂，阴极-阳极联合脱脂
			超声波脱脂	
			高压喷射脱脂	
		除锈	化学除锈	酸性除锈，碱性除锈
			电化学除锈	阴极除锈，阳极除锈
			喷砂	干式，湿式
	表面转化膜处理	磷化	高温磷化（80~90℃）	锌系磷化，锌钙系磷化
			中温磷化（50~75℃）	铁系磷化，复合磷化
			常温磷化（15~35℃）	
		钝化	化学钝化	钢铁、铜及铜合金、铝及铝合金
			电化学钝化	铝及铝合金

1.1.4 表面预处理技术的应用

国内外表面预处理技术的工艺流程基本相同。如神龙富康汽车的预处理工艺流程是：预脱脂→脱脂→水洗Ⅰ→水洗Ⅱ→表面调整→磷化→水洗Ⅲ→水洗Ⅳ→钝化→循环ID液洗→新鲜ID液洗→电泳。其他国内外厂家的工艺与上述大致相同，仅有一些步骤存在差异。

1. 预处理材料

（1）脱脂剂、表面剂 在国外已全部液体化，以便于自动加料和减少粉尘污染。

(2) 磷化液 无镍、无亚硝酸盐的环保型磷化液已在国外生产线上应用, 加有六氟硅酸的磷化液用于镀锌板磷化, 其耐蚀性已提高到 12 年。

(3) 钝化液 国外已广泛采用无铬钝化液, 大大减少了环境污染。

2. 预处理设备

(1) 油水分离设备 目前国内汽车涂装采用热分离和膜分离装置较为普遍, 吸附法装置则较少, 存在的问题是涂装预处理线的设计有待改善。

(2) 磷化除渣设备 对于板式过滤除渣系统、阿玛过滤除渣系统及连续式自动除渣系统三种类型, 应根据生产规模及磷化槽容积的大小正确选择。从工艺及设备上看, 国内预处理材料及设备水平均有待于提高。

3. 磷化渣的处理

国外有些厂家已着手从磷化渣中提炼锌, 最后的废渣用于修路。这实际上也是对三废的一种开发利用, 是循环经济理念的一种实践, 而不单是环保问题。国内这方面的工作有待开展, 有的厂家仅将磷化废液过滤成渣后坑埋, 既浪费了资源, 又贻害自然、贻害后代。

4. 生产研发机制

以往的模式是汽车厂向预处理材料生产厂家购买材料 (如磷化液、脱脂剂及除锈液等), 是单一的“你生产, 我来用”的关系。而现在, 国外不少汽车厂与预处理材料生产厂家进行协商, 例如, 预处理和电泳材料如何组合, 磷化渣如何处理等。通常采用含铬钝化与无铅电泳涂装组合, 只有个别厂家采用无铬钝化和无铅电泳涂装组合。

5. 磷化管理制度

国内一般汽车厂家对预处理都有管理制度, 如神龙公司对磷化有严格的规定并制定了相应措施, 也取得了显著的成效。但不少厂家缺乏行之有效的检查监督, 往往造成脱脂不彻底, 磷化膜不稳定, 导致涂层早期脱落和生锈。国内有些厂家生产的汽车在第 2 年漆膜就出现锈斑, 而国外厂家如雪铁龙公司涂层标准 4M 级面漆耐候性要求 5 年外观无锈蚀, 10 年无穿孔锈蚀。这单纯靠涂料当然是不行的, 还与预处理、喷涂内腔保护蜡等密切相关。国外有些厂家 [如奥地利斯太尔 (Steyr) 公司], 磷化工序每天要检查磷化液的 pH 值、金属离子含量; 还要进行随车挂片试验, 检测实际生产的磷化膜的外观及膜厚, 出现问题及时调整, 确保磷化膜的质量。

基体预处理技术随着涂层技术的迅猛发展必然也要大大发展。例如汽车涂层的发展趋势是“两高” (高装饰、高耐候) 和“两低” (低污染、低能耗), 预处理技术将在预处理材料、预处理设备等方面不断地革新发展。

从预处理材料的角度, 一方面要高效, 即高效脱脂剂、除锈剂的开发, 高质量磷化液 (例如六氟硅酸) 及高效钝化液的研制。另一方面要低污染, 如各种脱脂剂、表面调整剂的低污染性; 环保型磷化液 [无镍、无亚硝酸盐及无钝化液 (无铬)] 的开发, 东风汽车公司从 20 世纪 80 年代以来先后开发了中温脱脂剂和低温脱脂剂, 表面调整剂, 中温薄膜锌盐磷化剂、低温薄膜锌盐磷化剂和常温薄膜锌盐磷化剂, 低锌三元 (锌、锰、镍) 强化钝化液等十余种预处理材料。众所周知, 氮、磷等富营养物质是造成水体富营养化和海洋赤潮的罪魁祸首, 因此已开发出无磷洗涤用品, 那么预处理所

用的各种脱脂剂也应无磷、无氮，这对新型磷化工艺的研究是十分有价值的。

从预处理设备的角度，一方面要高效，如高效喷砂机 ($100 \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ 以上)，高效方便的预处理运输设备，计算机控制的油-水分离及磷化除渣设备的研制，参数自动控制、自动检测及自动调整系统。另一方面要低能耗，例如在预处理过程中，只要将各槽液温度降低 $1 \sim 2^\circ\text{C}$ ，由节能带来的经济效益即十分可观。

未来预处理技术将朝着高效、低污染（环保型）预处理材料及工艺和高效（高自动化）、低能耗预处理设备的研制方向发展。

1.2 材料的表面与界面

1.2.1 固体表面的结构

固体可分为晶体和非晶体两类。晶体中原子、离子或分子三维空间呈周期性规则排列，即存在长程有序的排列。非晶体包括传统的玻璃、非晶态金属、非晶态半导体和某些高分子聚合物，内部原子、离子或分子在三维空间排列无长程有序，但是由于化学键的作用，在 $1 \sim 2 \text{ nm}$ 原子分布仍有一定的配位关系，原子间距和键角等都有一定的特征，然而没有晶体那样严格，即存在短程有序。

固体中的原子、离子或分子之间存在一定的结合键，这种结合键与原子结构有关。最简单的固体可能是凝固态的惰性气体。惰性气体因其原子外壳电子层已经填满而呈稳定状态。通常惰性气体原子之间的结合键非常微弱，只有处于很低温度时才会液化和凝固，这种结合键称为范德华（Van der Waals）键。除惰性气体外，许多分子之间也可通过这种键结合为固体。例如甲烷分子间依靠范德华键结合成固体，这种结合键又称为分子键。还有一种特殊的分子间作用力称为氢键，氢可与电负性大、原子半径小且具有孤对电子的元素原子结合并形成氢键。分子键和氢键都属于物理键或次价键。

大多数元素的原子最外电子层没有填满电子，具有争夺电子成为类似惰性气体那种稳定结构的倾向。由于不同元素有不同的电子排布，所以可能导致不同的键合方式。例如，氯化钠固体是离子键结合的，硅是共价键结合的，而铜是金属键结合的。这三种结合键都较强，同属于化学键或主价键。

常见的晶体结构有三种：面心立方（fcc）、密排六方（hcp）和体心立方（bcc）。前两种晶体结构是密堆积型的，其配位数是 12，而体心立方晶格则是非密堆积的，配位数是 8，上述配位数是对位于晶体内部的原子而言的，而对位于晶体表面的原子，情况则有所变化。以面心立方金属的（100）面作表面为例（图 1-1）可以看出，表面上的每个原子（图中灰色圆），除了有同平面的 4 个最近邻原子外（图中实线圆），在这个表面的正下方还有 4 个最近邻原子（图中虚线圆）。但是，在表面上方没有金属原子存在。因此，出现了 4 个“断键”。对于面心立方晶体，只有当每个原子有 12

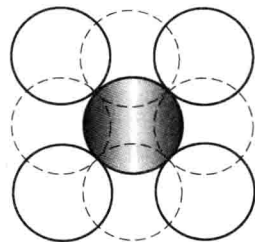


图 1-1 面心立方晶体（100）表面原子排列示意图

个最近邻原子，即有 12 对“键”时，能量才最低，结构最稳定。当少了 4 个最近邻的原子，出现了 4 个“断键”时，表面原子的能量就会升高。

又如，面心立方晶体中（111）面作表面时，表面（111）面上的每个原子的最近邻原子数为 9，“断键”数为 3。如果表面能主要是由“断键”数目决定的，则面心立方（100）面的表面能比（111）面的高。由于表面原子受力状态的改变导致表层体系自由能高于晶体内部，高出的这部分能量称为表面能。不同晶面作表面时，表面能不同，因此单晶体的表面能是各面异性的。对于面心立方，密排面（111）的表面能最低，而在体心立方晶体中，（110）面的表面能最低。在金属晶体中，金属原子靠金属键结合在一起，金属离子“浸泡”在自由电子组成的电子云中。带正电的离子和带负电的电子云之间的相互作用力，构成了金属键。在晶体表面，由于出现“断键”，电子与离子之间的交互作用会发生改变，必然导致表面电子密度发生变化。

固体也可按结合键方式来分类。实际上许多固体并非由一种键把原子或分子结合起来，而是包含两种或更多种结合键，但是通常其中某种键是主要的，起主导作用。

物质存在的某种状态或结构，通常称为某相。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。在一定温度和压力下，含有多个相的系统称为复相系。两种不同相之间的交界区称为界面。

固体材料的界面有三种：表面——固体材料与气体或液体的分界面；晶界（或亚晶界）——多晶材料内部成分、结构相同而取向不同的晶粒（或亚晶）之间的界面；相界——固体材料中成分、结构不同的两相之间的界面。

1. 固体的理想表面和清洁表面

理想表面是一种理论上认为结构完整的二维点阵平面，表面的原子分布位置和电子密度都和体内一样。理想表面忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响，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、表面外界环境的作用等。通常可以把晶体的解离面认为是理想表面，但实际上理想表面是不存在的。

清洁表面是指在特殊环境中经过特殊处理后获得的表面，是不存在吸附、催化反应或杂质扩散等物理、化学效应的表面，例如，经过离子轰击、高温脱附、超高真空解离、蒸发薄膜、场效应蒸发、化学反应、分子束外延等特殊处理后，保持在超高真空中，外来沾污少到不能用一般表面分析方法探测的表面。

（1）清洁表面的结构 固体材料有单晶、多晶、非晶体和准晶等之分。目前对一些单晶材料的清洁表面研究得较为深入，对多晶和非晶体的清洁表面研究得还很少。

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。从热力学来看，表面附近的原子排列总是趋于能量最低的稳定状态。达到这个稳定态的方式有两种：一是自行调整，使表面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、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。

表 1-2 列出了几种清洁表面的结构和特点。由此来看，晶体表面的成分和结构都不同于晶体内部，一般要经过 4~6 个原子层之后才与体内基本相似，所以晶体表面实际上只有几个原子层范围。另一方面，晶体表面的最外一层也不是个原子级的平整表面，

因为这样的熵值较小，尽管原子排列作了调整，但是自由能仍较高，所以清洁表面必然存在各种类型的表面缺陷。

表 1-2 几种清洁表面的结构和特点

序号	名 称	结构示意图	特 点
1	弛豫		表面最外层原子与第二层原子之间的距离不同于体内原子间距（缩小或增大；也可以是有些原子间距增大，有些减小）
2	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，原子位置有较大幅度的调整
3	偏析		表面原子是从体内分离、扩散出来而聚集的外来原子
4	化学吸附		外来原子（超高真空条件下主要是气体）吸附于表面，并以化学键组合
5	化合物		外来原子进入表面，并与表面原子组合形成化合物
6	台阶		表面不是原子级的平坦，表面原子可以形成台阶结构

图 1-2 所示为单晶表面的 TLK 模型。表面原子的活动能力比体内大，形成点缺陷的能量小，因而表面上的热平衡点缺陷浓度远大于体内。各种材料表面上的点缺陷类型和浓度都以一定条件而定，最为普遍的是吸附（或偏析）原子。另一种缺陷是位错。实际单晶体的表面并不是理想的平面，而是存在很多缺陷，如台阶、扭折、位错露头、空

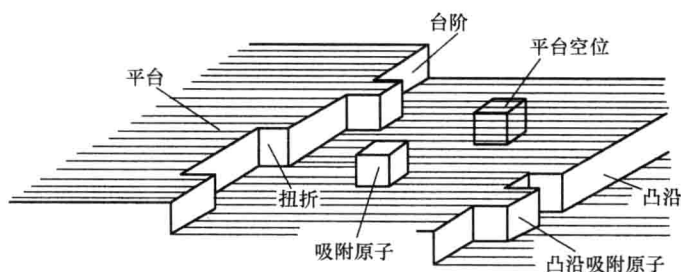


图 1-2 单晶表面的 TLK 模型

位等。由于位错只能终止在晶体表面或晶界上，而不能终止在晶体内部，因此位错往往在表面露头。实际上位错并不是几何学上定义的线，而被认为是具有一定宽度的“管道”。位错附近的原子平均能量高于其他区域的能量，容易被杂质原子所取代。如果是螺型位错的露头，则在表面形成一个台阶。无论是具有各种缺陷的平台还是台阶和扭折都会对表面的一些性能产生显著的影响，例如，TLK 表面的台阶和扭折对晶体生长、气体吸附和反应速度等影响较大。

(2) 表面弛豫 晶体的三维周期性原子排列规律在表面处突然中断，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。表面弛豫最明显的表现是表面第一层原子与第二层之间距离的变化；越深入晶体内部，弛豫效应越弱，并且迅速消失。因此，往往只考虑第一层原子的弛豫效应。通常所观察到的大部分是表面层间距缩短，即表面负弛豫现象，但也观察到表面层间距膨胀，即表面正弛豫现象。例如，纯铝的表面为（110）面时，会有 3% ~ 5% 的负弛豫，纯铜的表面为（110）面时，会有 20% 的正弛豫。在金属、卤化碱金属化合物、MgO 等离子晶体中，表面弛豫是普遍存在的。一般简单地认为，负弛豫是将一个晶体劈裂成新表面时，表面原子原来的成键电子部分从断开的键移到未断的键上去，从而使未断键增强，因此会缩短键长。不过，一旦有被吸附的原子存在，键长的变化就会减少或消失。认为正弛豫是由于表面原子间的键合力比体内弱造成的，此时表面原子的热振动频率会降低，使振幅增大，从而导致表面原子发生重组，重组后的点阵常数大于体内。研究表明，某些体心立方金属的表面，弛豫的正负自表面向内可能交替地改变，即自外向内的几个表面原子层的层间距是收缩、膨胀交替变化的。表面弛豫主要取决于表面断键即悬挂键的情况，弛豫作用对杂质、缺陷、外来吸附很敏感。对于离子晶体，表层离子失去外层离子后破坏了静电平衡，由于极化作用，可能会造成双电层效应。

(3) 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，原子位置有较大幅度的调整，这种表面结构称为重构。表面重构与表面悬挂键有关。表面原子价键不饱和会产生表面悬挂键。当表面吸附外来原子而使表面悬挂键饱和时，重构必然发生变化。表面重构能使表面结构发生质的变化，因而在许多情况下，表面重构在降低表面能方面比表面弛豫要有效得多。最常见的表面重构有两种类型：一种是缺列型重构，另一种是重组型重构。

1) 缺列型重构是表面周期性地缺失原子列造成的超结构。所谓超结构是指晶体平移对称周期，即晶胞基矢成倍扩大的结构状态，合金的无序、有序转变和复合氧化物固溶体的失稳分解都是造成超结构的物理过程。表面超结构则是表面层二维晶胞基矢的整数倍扩大。洁净的面心立方金属铌、铂、金、钯等的（110）表面上的（1×2）型超结构是最典型的缺列型重构的例子，这时晶体（110）表面上的原子列每间隔一列即缺失一列。

2) 重组型重构并不减少表面的原子数，但却显著地改变表面的原子排列方式。通常，重组型重构发生在共价键晶体或有较强共价成分的混合键晶体中。共价键具有强的