

表面与界面

崔国文编著

出版社

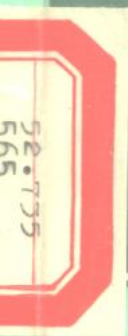
固体材料物理化学丛书

表面与界面

崔国文 编著



清华大学出版社



固体材料物理化学丛书

表面与界面

崔国文 编著

清华大学出版社

内 容 提 要

本书是《固体材料物理化学》丛书第二册。书中系统地阐述了表面与界面的基本理论,并通过许多实例介绍了它在固体材料研究和制造过程中的各种应用。对液体表面、固体表面、固-液界面及固-固界面的最近研究及重要的应用进行了较为详细的论述。书中附有相当数量的题解、参考文献及供理解基本理论和应用的练习题,还附有1977年和1978年美国麻省理工学院陶瓷专业博士资格考试试题。

本书可作为无机非金属材料专业大学生和研究生的教材,其它材料科学类专业的学生也可以选用。本书对于从事材料研究和生产的科技人员也是一本合适的参考书。

固体材料物理化学丛书

表面与界面

崔国文 编著

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

北京昌平环球科技印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 6.25 字数: 160 千字

1990年11月第1版 1990年11月第1次印刷

印数: 0001~3000

ISBN 7-302-00675-X/O·104

定价: 1.75 元

前 言

固体材料物理化学是材料科学的重要理论基础。

材料科学是与众多的科技领域相关的学科。近20年来，电子工业、空间技术与计算机技术等方面的飞速发展，对材料的性能提出了新的要求，并促进了对材料的深入研究。原有材料的改性和新材料的开发又促进了其它学科和其它部门的长足进步。材料研究的进展有时能起到划时代的作用，例如高压钠灯的研制成功（关键材料是透明氧化铝陶瓷）使我国的电光源从第二代跨进第三代，氮化硅陶瓷刀具的研制成功使我国机械工业中采用的刀具发生了重大的变革，近年来超导新材料的诞生将使许多科技和生产领域发生革命性的变化；等等。

本书力图应用物理化学理论来阐明固体材料形成过程的本质，为研究、开发和生产新材料提供理论依据。同时，作者在编写过程中注意理论联系实际，阐述如何应用基本理论来解决生产实际问题。本书反映了国内外最近的研究动态和本单位（包括作者）的研究成果。每章末附有题解和习题，以帮助读者消化和掌握基本理论；章末所附的参考文献便于读者查考。

本丛书分《相图与相变》、《表面与界面》、《缺陷、扩散与烧结》三册出版。每册相对独立，便于读者选用。每册都附有美国麻省理工学院陶瓷专业博士资格考试试题（第一册附1975年和1976年的试题，第二册附1977年和1978年的试题，第三册附1979年和1980年的试题）。

本书以清华大学无机非金属材料专业固体材料物理化学课程的讲稿为基础，其主要内容曾在国内有关的大学、研究单位和工厂讲授多次。本书可以作为无机非金属材料专业学生的教材或参

考书，其它材料科学类专业的师生也可选用。本书对于从事材料研究和生产的工程技术人员也有参考价值。

本册全部内容由清华大学孙贤达副教授审阅，谨致谢意。

由于作者水平所限，书中定有不少错误或不妥之处，敬请读者批评指正。

作者

于清华园

目 录

绪 论	1
第一章 表面与界面的基本知识	3
1-1 表面张力与表面能	3
1-2 液体表面张力的测定方法	8
1-3 界面张力与界面能	20
题解举例	28
参考文献	31
习题	32
第二章 液体表面及固体表面	33
2-1 纯液体表面的热力学	33
2-2 液体表面的结构	37
2-3 液体二元系统的表面张力及热力学	41
2-4 固体表面的热力学	49
2-5 固体表面能的计算及其影响因素	53
2-6 固体表面能的测定方法	57
题解举例	60
参考文献	64
习题	66
第三章 固-液界面	68
3-1 固-液界面的基本电性质	68
3-2 ζ 电势与动电现象	80
3-3 微粒-溶液系统的稳定性	87

3-4 固-液相之间的接触角	94
3-5 接触角的测定方法	99
3-6 湿润现象及其利用	104
题解举例	109
参考文献	112
习题	113
第四章 固-固界面	116
4-1 晶界结构	117
4-2 晶界的形貌观察及化学成分的分析	126
4-3 晶界电势及相关的空间电荷	136
4-4 杂质在晶界上的偏析	143
4-5 晶界迁移	151
4-6 晶界扩散	159
题解举例	169
参考文献	171
习题	175
附录 I 1977年美国麻省理工学院陶瓷专业	
博士资格考试试题	176
附录 I 1978年美国麻省理工学院陶瓷专业	
博士资格考试试题	184

绪 论

各种材料的表面以及不同晶粒与不同相之间的界面对于材料的性能及其制造过程有着重要的影响。事实上我们总是在讨论与处理两相之间的界面问题，而不是某相的表面问题，除非某相处在真空中。对于物质的三种状态，一般存在如下几种界面：

液-气界面

固-气界面

液-液界面

液-固界面

固-固界面

人们已经习惯地把液-气界面和固-气界面称为液体表面和固体表面，在本书中也将沿用这种习惯做法。

通常，界面是一个薄层；在极大多数的情况下，可以把界面视为一个二维的平面而忽略它的厚度。尽管如此，界面的第三维对材料的性能及其相关的过程仍有着重要的影响。在两相之间的某一界面能够稳定存在的先决条件是该界面的形成自由能为正值；如果该自由能值为负值或零值，则突发的能量涨落可以使界面区域连续地扩大，直至某一相完全覆盖或进入另一相。在界面上密度或者组成的变化将使界面的性质发生重要的变化，界面上会产生过剩的自由能或者应力。

表面可以由一系列的物理化学数据来描述。表面面积是一种容量性质的量，类似于质量与体积；表面组成和表面应力均属强度性质的量，类似于温度、压力及体组成。因此，热力学上所采用的自由能、熵及焓等函数也在表面及界面问题中使用。表面与界面上的原子与内部原子所处的环境是不同的，因而它们的能量

状态是不相同的，前者处于介稳状态，即它们只是在某些情形下才显示出平衡行为。

人们除了对表面与界面的热力学特点感到兴趣外，对表面与界面的动力学特点也颇感兴趣。在表面与界面上所发生的许多动力学过程，诸如蒸发、凝聚、偏析、淀析、溶解、吸附、脱附、扩散、化学反应等过程，一直被人们所研究。

表面与界面的组成和结构对其性能有着重要的影响。因此，应用近代表面分析仪器对表面与界面的组成和结构进行分析是研究表面与界面不可缺少的一环。

研究表明，材料的许多性能都要受到表面与界面特点的强烈影响。对于材料表面与界面特点的深入研究，必定会有利于改善材料的性能、扩大材料的应用范围，并可为开发新材料开辟新的途径。

第一章 表面与界面的基本知识

在表面与界面上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。这种状态决定了表面或界面具有表面张力（表面能）或界面张力（界面能）。本章将介绍这些基本知识及表面张力的实验测定方法。

1-1 表面张力与表面能

实验表明，要使液体或者固体的表面积增大需要给予一定的作用力。首先让我们来讨论某一肥皂膜沿着金属丝框被拉伸的过程（见图1-1），肥皂膜的一端在力 F 的作用下移动。肥皂膜沿着 x 轴方向移动了 dx 的距离，当它匀速移动时，拉力 F 与肥皂膜表面所产生的张力大小相等、方向相反。如果以 γ 表示单位长度表面的张力数值，则在把肥皂膜拉伸 dx 距离时所作的功 W 为

$$W = \gamma dx \quad (1-1)$$

或
$$W = \gamma dA \quad (1-2)$$

式中 dA 为 ldx 的乘积，即肥皂膜面积的变化。由式 (1-2) 可见， γ 也为单位面积的能量。于是，我们既可以把 γ 称为表面张力，又可以把 γ 称为表面能；二者的单位分别为 mN/m 与 mJ/m^2 。

现在让我们来讨论肥皂泡的情形。如果不考虑重力场对肥皂泡的作用，泡总是呈球形的。对于任何一个给定的体积值来讲，球形正是表面积最小的情形。假设肥皂泡的半径为 r （见图1-2），

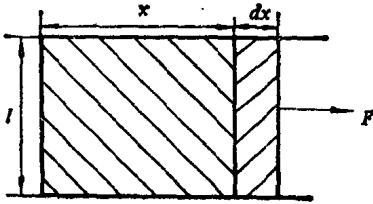


图 1-1 某肥皂膜的拉伸

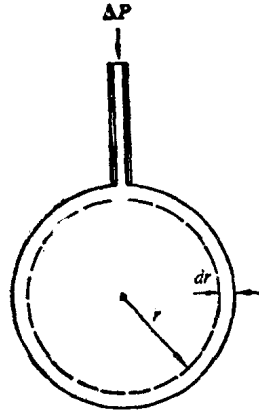


图 1-2 某肥皂泡的膨胀

它的总表面能值为 $4\pi r^2\gamma$ 。当这个肥皂泡的半径增大或减小 dr 时，它的总表面能就要增大或减小 $8\pi r\gamma dr$ 。使肥皂泡扩张的条件为泡内压力大于泡外压力，即在肥皂泡膜的内外两侧存在一个压力差 ΔP 。这个压差所产生的膨胀功为

$$\Delta P dv = \Delta P 4\pi r^2 dr \quad (1-3)$$

式中 dv 为肥皂泡的体积变化值，它是由于肥皂泡半径变化 dr 而引起的。平衡时，此膨胀功必然等于新增加的表面能 $8\pi r\gamma dr$ ，即

$$\Delta P 4\pi r^2 dr = 8\pi r\gamma dr \quad (1-4)$$

或
$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-5)$$

上式使我们得到一个重要的结论：肥皂泡的半径越小，泡膜两侧的压差越大。

应当指出，通常表面张力 γ 指的是单个表面存在时所采用的数值。对于上面所讨论的肥皂膜与肥皂泡而言，均含有两个表面，因此，在应用上列有关式子计算时，要采用 2γ 以替代式中的 γ 。当然，对于单一表面的情形（例如液滴、固态粉料等），计算时

不要作这种替代。

式 (1-5) 是针对球形表面而言的压差计算式, 对于一般的曲面, 即当表面并非球形时, 压差的计算式有所不同。一般地讲, 描述一个曲面需要两个曲率半径之值; 对于球形, 这两个曲率半径恰好相等。任取一个一般曲面的微区 (见图 1-3), 两个曲率的半径分别为 R_1 和 R_2 , 如图所示。因为所取的曲面微区相当小, 所以当曲面膨胀甚微时可以把 R_1 和 R_2 近似地视为不变的常数。当曲面沿着 z 轴扩张 dz 距离时, 曲面的面积变化为

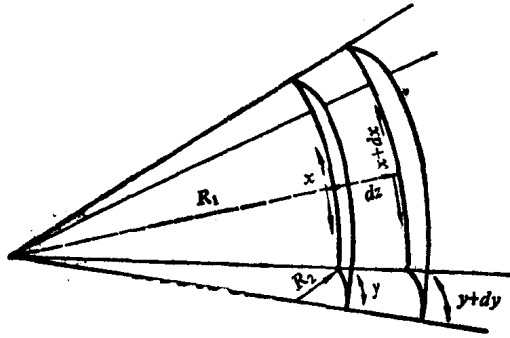


图 1-3 一般曲面压差计算式的推导

$$\Delta A = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad (1-6)$$

新增加的表面能即为 $\gamma(xdy + ydx)$ 。作用在弯曲表面上的压差 ΔP 所作的膨胀功为 $\Delta Pxydz$, 平衡时应该有

$$\gamma(xdy + ydx) = \Delta Pxydz \quad (1-7)$$

由图 1-3 所示的相似三角形可以得到

$$\frac{x + dx}{R_1 + dz} = \frac{x}{R_1} \text{ 或 } dx = \frac{xdz}{R_1} \quad (1-8)$$

$$\frac{y + dy}{R_2 + dz} = \frac{y}{R_2} \text{ 或 } dy = \frac{ydz}{R_2} \quad (1-9)$$

把式 (1-8) 和式 (1-9) 代入式 (1-7), 便可以得到

$$\Delta P = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-10)$$

于是我们得到了一般曲面的压差计算式，常称之为 Young-Laplace 方程。当曲面为球形时， R_1 与 R_2 相等，即可由式 (1-10) 得到式 (1-5)；当曲面为平面时， R_1 与 R_2 均为无穷大， ΔP 的值为零，即平表面两侧无压差存在。

弯曲表面两侧的压差可以使毛细管中的液体上升，也可以成为固体粉料在烧结过程中的一种推动力。由压差计算式可以知道，影响曲面两侧压差的因素是物质的表面能与曲面的曲率。表 1-1 列出了某些物质的表面能数值，可以发现不同物质的表面能数值可能有相当大的差异。

表 1-1 某些物质的表面能数值

物 质	温度 (°C)	表面能 (mN/m)
水 (液态)	20	72.88
碘 (液态)	20	54.7
苯 (液态)	20	28.88
三氯甲烷 (液态)	25	26.67
丙酸 (液态)	20	26.69
四氯化碳 (液态)	25	26.43
n-辛醇 (液态)	20	27.5
n-辛烷 (液态)	20	21.8
乙醚 (液态)	25	20.14
硫化氢 (液态)	20	12.3
水银 (液态)	20	484
钠 (液态)	130	198
钡 (液态)	720	226
锡 (液态)	332	543.8
铅 (液态)	350	442
铜 (液态)	1120	1270
铜 (固态)	1080	1430
银 (液态)	1000	920

续表

物 质	温度 (°C)	表面能 (mN/m)
银 (固态)	750	1140
钛 (液态)	1680	1588
铂 (液态)	1770	1865
氯化钠 (液态)	801	114
氯化钠 (晶体, (100))	25	300
硝酸钠 (液态)	308	116.6
硫酸钠 (液态)	884	196
磷酸钠 (液态)	620	209
硅酸钠 (液态)	1000	250
硝酸钡 (液态)	595	134.8
氧化硼 (液态)	900	80
氧化亚铁 (液态)	1420	585
氧化铝 (液态)	2080	700
氧化铝 (固态)	1850	905
氧化镁 (固态)	25	1000
碳化钛 (固态)	1100	1190
氟化钙 (晶体, (111))	25	450
氟化锂 (晶体, (100))	25	340
碳酸钙 (晶体, (1010))	25	230
$0.13\text{Na}_2\text{O}-0.13\text{CaO}-0.74\text{SiO}_2$ (液态)	1350	350

应当指出, 由于液体结构与固体结构的特点差别很大, 因而它们的表面特点也差别很大。处于液体表面的分子受到一种垂直指向液体内部的合引力, 表面越小则这类分子的数目就越少, 系统的能量也相应地越低。于是, 液体的表面有自行缩小的趋势, 我们可以把这种趋势视为表面分子相互吸引的结果。这就如同在液体表面形成了一层拉力膜, 此拉力是与表面平行的。它的大小表示了表面自行缩小趋势的大小, 它就是我们所说的表面张力。要使液体表面增大就必须消耗一定数量的功, 所消耗的功便转化为

表面能。液体的表面张力与表面能的数值是一样的，但它们的物理概念是不同的。

固体是一种刚性物质，其表面上分子的流动性较差，它能够承受剪应力的作用，因此可以抵抗表面收缩的趋势。固体的表面张力是根据在固体表面上增加附加的原子以建立新的表面时所作的可逆功来定义的。

杂质的存在可以对物质的表面能产生显著的影响。如果某物质中含有少量表面张力较小的其它组分，则这些组分便会在表面层中富集，即使它们的含量很少，也可以使该物质的表面张力大大减小。如果某物质中含有少量表面张力较大的其它组分，则这些组分便倾向于在该物质的体积内部富集，即这些组分在体内的浓度高于在表面层的浓度，因而对该物质的表面张力只有微弱的影响。对于物质表面张力能产生强烈影响的其它组分常常被称为表面活性剂。例如在熔融的铁液中，只要含有万分之五的氧和硫，就可以使铁液的表面张力由 1835mN/m 下降为 1200mN/m 。对于许多固体金属、氮化物和碳化物的表面，氧能产生类似的影响。在这些材料的表面一旦形成氧的吸附层，就较难将其除去。

1-2 液体表面张力的测定方法

液体表面的每一种形状及其每一种变迁的方式均与液体的表面张力有关，这类现象恰好被用以测定液体的表面张力 γ 。现在介绍几种常用的测定方法。

一、毛细管中液体上升法

依据 Young-Laplace 方程可以容易地处理毛细管中液体上升的现象。如果毛细管中的液体能润湿毛细管壁，则液体在管中形成的凹液面会上升到一定的高度。该凹液面两侧的压差可以由 Young-Laplace 方程来确定，其值为负值，即液相内的压力小于

气相内的压力。

如果毛细管的横截面为圆形，且其半径较小，则可以将凹液面近似地视为半球形（见图 1-4）。此时，凹液面的两个曲率半径相等，且都等于毛细管的半径。因此，Young-Laplace 方程为

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-11)$$

式中 r 为毛细管的半径。假定 h 为凹液面距离平液面的高度，则上式中的 ΔP 应该等于毛细管中液体柱的静压强 $\Delta\rho gh$ ，其中 $\Delta\rho$ 表示液相与气相的密度差， g 为重力加速度。于是上式可以改写为

$$\Delta\rho gh = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-12)$$

或

$$a^2 = \frac{2\gamma}{\Delta\rho g} = rh \quad (1-13)$$

式中 a 值被定义为毛细常数。

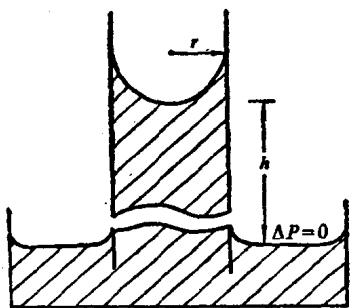


图 1-4 毛细管中液体的上升

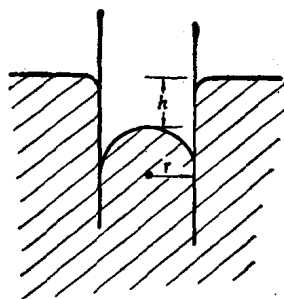


图 1-5 毛细管中液体的下降

如果液体完全不能润湿毛细管，仍然可以得到同样的结论，所不同的是毛细管内的液体下降，液面呈凸面，此时， h 表示凸液面距平液面的深度（见图 1-5）。

在一般的情况下，毛细管内的弯液面与圆柱形的毛细管壁成 θ 角，如图 1-6 所示。如果弯液面仍为球形，由图可以得到 $R =$

$r/\cos \theta$ ，于是式 (1-12) 应该改写为

$$\Delta \rho g h = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (1-14)$$

由上式便可以一般地确定液体的表面张力 γ 。

在更一般的情况下，弯液面偏离球形、毛细管中液体上升的实际高度偏离 h 值。如果以 y 表示弯液面上某一点距平液面的高度，则可以用下式来表示弯液面两侧的压差

$$\Delta P = \Delta \rho g y \quad (1-15)$$

假定毛细管的横截面为圆周形，而弯液面为一个旋成曲面。如图 1-7 所示，曲率半径 R_1 处在垂直于纸面的平面上，而曲率半径 R_2 则处在纸面上。对于所给定的弯液面上的某一点 (x, y) ，其曲率半径 R_1 为

$$R_1 = \frac{x}{\sin \phi} = x \frac{(1 + \operatorname{tg}^2 \phi)^{1/2}}{\operatorname{tg} \phi} \quad (1-16)$$

因为 $\operatorname{tg} \phi = \frac{dy}{dx} = y'$ (见图 1-6)，所以上式可以改写为

$$\frac{1}{R_1} = \frac{y'}{x(1 + y'^2)^{1/2}} \quad (1-17)$$

其另一曲率半径 R_2 可以由解析几何求得，为

$$\frac{1}{R_2} = \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \quad (1-18)$$

于是我们可以得到

$$\Delta \rho g y = \gamma \left[\frac{y'}{x(1 + y'^2)^{1/2}} + \frac{y''}{(1 + y'^2)^{3/2}} \right] \quad (1-19)$$

利用上式可以精确地求出毛细管内液柱的总重量，令 $s = y'$ ，则

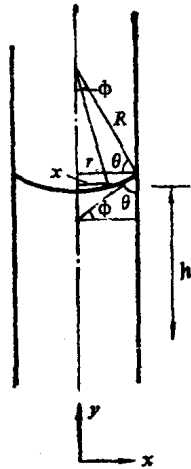


图 1-6 弯液面与毛细管壁成 θ 角

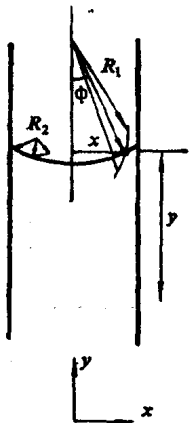


图 1-7 呈旋成曲面的弯液面