

材料表界面

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/胡福增等编著. —上海:华东理工大学出版社,2001.6
ISBN 7-5628-1158-X

I.材... II.胡... III.①材料-表面②材料-界面 IV.TB303
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 16856 号

材料表界面

胡福增 陈国荣 杜永娟 编 著

华东理工大学出版社出版发行 上海市梅陇路 130 号 邮编 200237 电话(021)64250306 网址 www.hdlgpress.com.cn 新华书店上海发行所发行经销 上海出版印刷有限公司印刷	开本 787×1092 1/16 印张 14.75 字数 354 千字 版次 2001 年 6 月第 1 版 印次 2001 年 6 月第 1 次 印数 1-2000 册
ISBN 7-5628-1158-X/TQ·80	定价:24.00 元

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章系表界面的基础知识,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,不可能涉及到表界面的方方面面,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

第 1 章 绪 言

材料科学、信息科学和生命科学是当前新技术革命中的三大前沿科学,材料的表界面在材料科学中占有重要的地位。

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,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,因此产生了表面能。对于有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。材料的表界面对材料整体性能具有决定性的影响,材料的腐蚀、老化、硬化、破坏、印刷、涂膜、粘结、复合等等,无不与材料的表界面密切相关。因此研究材料的表界面现象具有重要的意义。

1.1 表界面的定义

何谓表界面?表界面研究的对象是不均匀的体系,具有多相性,即该体系中存在两个或两个以上不同性能的相,表界面是由一个相过渡到另一相的过渡区域。根据物质的聚集态,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。习惯上把固-气、液-气的过渡区域称为表面,而把固-液、液-液、固-固的过渡区域称为界面。

实际上两相之间并不存在截然的分界面,相与相之间是个逐步过渡的区域,表界面区的结构、能量、组成等都呈现连续的梯度的变化。因此,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。因此常把界面区域当作一个相或层来处理,称作界面相或界面层。

由于研究角度和研究目的的不同,表界面又可作如下区分。

1.1.1 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。在过渡区内,周期点阵遭到严重扰动,甚至完全变异。表面下数十个原子层深称为“次表面”,次表面以下才是被称之为“体相”的正常本体。

(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。这种理想表面实际上是不存在的,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^+ 分布在八面体的孔隙中。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、腐蚀和烧结等都有影响。

(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物理、化学效应的表面。清洁表面是相对于受环境污染的表面而言的。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,同时还必须保持在 $1.33 \times 10^{-10} \text{Pa}$ 的超高真空中。

在原子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、偏析和吸附等,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。

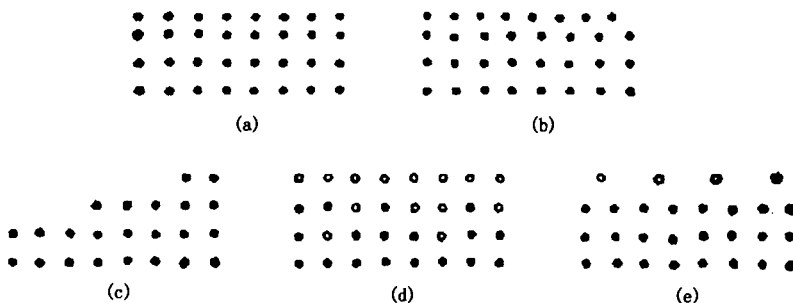


图 1-1 固体材料表面上的结构变化和成分变化

(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的相互作用很强时则能形成表面合金或表面化合物。覆盖层结构中也可存在缺陷,且随温度发生变化。

1.1.2 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如下几种。

(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、喷沙、变形、磨损等。

(2) 化学作用界面

由于表面反应、粘结、氧化、腐蚀等化学作用而形成的界面称为化学作用界面。

(3) 固体结合界面

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态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) 粘结合界面

由无机或有机粘剂使两个固体相结合而形成的界面称为粘结合界面。

(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,例如,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同的。

1.2 表界面科学发展简史

材料的表界面现象很早就引起科学家的重视。早在 19 世纪中叶或更早的时候,科学家就注意到材料的界面区具有不同于本体相的特殊性质,表界面性质的变化对材料的许多行为有重要的影响。1875 年—1878 年,著名科学家 Gibbs 首先用数理方法导出界面区物质的浓度一般不同于各本体相的浓度,奠定了表界面科学的理论基础。一个多世纪前,液态表面张力的测定,气体在固体表面上的吸附量测定等表面测定技术,被应用到表面现象的研究中,许多科学家对粘附、摩擦、润滑、吸附等表界面现象作了大量的研究,1913 年—1942 年,美国科学家 Langmuir 对蒸发、凝聚、吸附、单分子膜等表界面现象研究作出了杰出的贡献,为此荣获 1932 年的诺贝尔奖,被誉为表面化学的先驱者,新领域的开拓者。

20 世纪前 40 年内,表面化学得到迅速发展,大量研究成果被广泛应用于各生产领域,

如食品、土壤化学、造纸、涂料、橡胶、建材、冶金、能源以及复合材料等行业,对这些行业的发展和技术改造起了很大的作用。

20世纪50年代,表面科学的发展相对比较缓慢。50年代以后由于电子工业和航天技术的发展,打破了表面科学进展缓慢的局面。电子元件的微型化,航天部件的小型化,集成电路的发展,使得表面积对体积的比值愈益增大,材料表面性能的影响愈益显得重要。超高真空的发展可制备足够清洁的表面,新的表面测试技术的进步,如低能电子衍射、俄歇电子能谱、光电子能谱等技术不断出现,使得科学家得心应手地测试分析微小的表面。60年代末、70年代初,表面现象的研究进入微观水平,表面科学得到了飞速发展,表面科学作为一门独立的学科已得到公众的承认。

1.3 表界面研究的重要性

表界面科学已在国民经济的各部门起着愈来愈重要的作用。现举几个材料科学方面的具体例子来说明表界面科学所起的作用。

美国的某次登月计划遭到失败,驱动火箭的液态燃料在一次断路周期后未能按原定计划执行第二次点燃。系统装置肯定不会发生问题,什么原因导致登月计划失败呢?一位表面化学家提出了他的看法,他认为原因在于液体燃料不能很好地润湿容器,并在失重空间中成了如图1-2的样子。若改进燃料对容器的润湿性,形成如图1-3的样子,就可使燃料顺利地进入油泵。最基本的表面化学原理竟然关系到登月计划的成败,表界面的重要性可见一斑。

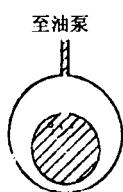


图 1-2



图 1-3

MDF(Macro - Defect - Free)水泥的发明是表界面理论在材料科学中应用的精彩例子。材料在断裂过程中,首先是裂缝扩展出现新的表面,因此断裂过程本质上与表面能有关。早在1921年,Griffith就提出了关于理想脆性材料的断裂理论,把材料的强度与表面能、裂缝尺寸联系起来,得到材料的理论抗拉强度为:

$$T_f = (2E\sigma/\pi c)^{1/2} \quad (1-1)$$

式中 T_f 为材料的抗拉强度, E 为弹性模量, σ 为表面自由能, c 为裂缝尺寸。由上式可看到裂缝大小对抗拉强度的影响,裂缝越大,材料的强度越低,裂缝越小,材料的强度越高。因此决定材料强度的不是总孔隙率,而是孔的结构特性。英国学者 Brichal 通过实验,提出一个观点:决定材料强度的关键在于材料中某种尺寸以上的大孔所占的比例,大孔所占的比例越少,最大尺寸孔的孔径越小,则强度越高。根据这个观点,他们发明了 MDF 水泥,用这种水泥制得的水泥系材料抗折强度在 100MPa 以上,总孔隙率达 15% 左右,并且使一般水泥材料

的脆性得到根本的改变,满足了轻质高强多功能的要求。这种材料中含有的孔隙尺寸一般小于几十个 μm ,正处于长程力的作用范围,因此这样的孔对强度无妨碍,对改性却是有利的。无机非金属材料大多数都是多孔材料,正确的改性途径不在于一味降低总孔隙率,而是要通过原材料选择及适当的工艺条件使孔细化、均匀化。

聚合物基复合材料是将高分子材料和无机材料结合而成的新型材料。有机高分子材料和无机材料是性能截然不同的两类材料,界面难以很好地结合。按照表界面的理论发明了偶联剂,偶联剂具有两种不同性质的活性基团,分别可与高分子材料和无机材料发生化学反应,通过偶联剂的作用使得高分子材料和无机材料实现了良好的界面结合,复合材料的性能大大提高。

无论是金属材料、无机非金属材料还是高分子材料,表界面对材料的性能都起着重要的作用。最近超细材料的发展特别引人注目,材料的超细化极大地增加了材料的表面积,超细材料的表界面特性引起了材料科学家和表界面科学家的极大重视。可以预料,随着表界面研究的深入,材料的性能将不断得到改进,材料的应用领域将不断拓展,材料表界面的理论也将不断丰富、发展。

第 2 章 液体表面

2.1 表面张力和表面自由能

处在液体表面层的分子与处在液体内部的分子所受的力场是不同的。众所周知,分子之间存在短程的相互作用力,称为 Vanderwalls 力。处在液体内部的分子受到周围同种分子的相互作用力,从统计平均来说分子间力是对称的,相互抵消。但是处在液体表面的分子没有被同种分子完全包围,在气液表面上的分子受到指向液体内部的液体分子的吸引力,也受到指向气相的气体分子的吸引力。由于气体方面的吸引力比液体方面小得多,因此气液表面的分子净受到指向液体内部并垂直于表面的引力。这种分子间的引力主要是 Vanderwalls 力,它与分子间距离的 7 次方成反比。所以表面层分子所受临近分子的引力只限于第一、二层分子,离开表面几个分子直径的距离,分子受到的力基本上就是对称的了。从液相内部将一个分子移到表面层要克服这种分子间引力而做功,从而使系统的自由焓增加;反之,表面层分子移入液体内部,系统自由焓下降。因为系统的能量越低越稳定,故液体表面具有自动收缩的能力。

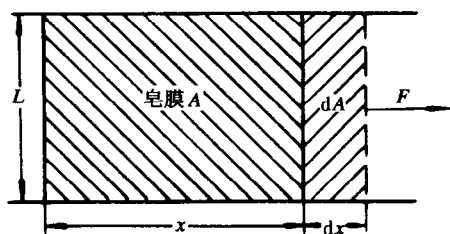


图 2-1 皂膜的拉伸

设在一边可自由活动的金属丝框中有一层液膜,如图 2-1 所示,如果不在右边施加一个如图所示方向的外力 F ,液膜就会收缩。这就表明,在沿液膜的切线方向上存在一个与外力 F 方向相反,大小相等且垂直于液膜边缘的力作用着。实验表明,外力 F 与液膜边缘的长度成正比,比例常数与液体表面特性有关,以 σ 表示,称为表面张力,即

$$\sigma = \frac{F}{2L} \quad (2-1)$$

式中 L 为液膜边缘长度,因为液膜有两个表面,故取系数 2。上式表明,表面张力是单位长

度上的作用力,单位是 N/m。它是反抗表面扩大的一种收缩力,它的作用是使一定体积的系统具有最小的表面积。液滴在无外力作用时呈珠状就是这个道理。

在图 2-1 中,设在 F 力的作用下金属丝移动了 dx 的距离,则所作的功为

$$dW = f dx = \sigma \cdot 2L \cdot dx \quad (2-2)$$

但 $2L \cdot dx$ 等于液膜的面积增量 dA ,所以

$$dW = \sigma \cdot dA \quad (2-3)$$

将上式改写成如下形式:

$$\sigma = dW/dA \quad (2-4)$$

可以看出,表面张力也可以理解为系统增加单位面积时所需作的可逆功,单位为 J/m^2 ,是功的单位或能的单位,所以 σ 也可以理解为表面自由能,简称表面能。注意到单位 J/m^2 和 N/m 在因次上是等效的,我们对这两个术语不作严格区别而交替使用。

2.2 表面张力的热力学定义

热力学第一定律告诉我们,纯物质组成的系统在可逆条件下生成单位表面时内能的变化为

$$dU = dQ_R + dW_R \quad (2-5)$$

由于计及界面张力,系统的功包括膨胀功和表面功,即

$$dW_R = -pdV + \sigma dA$$

由热力学第二定律, $dQ_R = TdS$, 与上式一起代入式(2-5),可得:

$$dU = TdS - pdV + \sigma dA \quad (2-6)$$

以此基本方程出发,根据焓 $H \equiv U + pV$, 自由能 $F \equiv U - TS$, 自由焓 $G \equiv H - TS$, 不难导出以下三个考虑表(界)面张力的热力学基本方程。

$$dH = TdS + Vdp + \sigma dA \quad (2-7)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sigma dA \quad (2-8)$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA \quad (2-9)$$

由此四个热力学基本方程可以得出表(界)面张力的热力学定义为

$$\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{V,T} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (2-10)$$

上式表明表面张力为各特定条件下改变单位面积所引起的 U, H, F, G 的变化值。由于经常在恒温、恒压下研究表面性能,故以下列定义较为常用,即

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (2-11)$$

令 G^S 为单位面积的自由焓,单位为 J/m^2 ,简称比表面自由焓, A 为总表面积,则总表面自由焓为

$$G = G^S A \quad (2-12)$$

代入式(2-11)可得

$$\sigma = G^S + A \left(\frac{\partial G^S}{\partial A} \right)_{p,T} \quad (2-13)$$

纯液体分子是可流动的,表面改变时并不引起表面结构分子间平均距离及排列情况的变化,所以

$$\left(\frac{\partial G^s}{\partial A}\right) = 0$$

由此得

$$\sigma = G^s \quad (2-14)$$

上式表明,单组分液体的表面张力等于比表面自由焓。

2.3 Laplace 方程

表面弯曲的液体在表面张力的作用下,表面上承受着一定的附加压力。如图 2-2 所示,在两根玻璃毛细管中,(a) 中储汞,呈凸面,在凸面与毛细管壁的交界线上作用的表面张力指向液体内部;(b) 中储水,呈凹面,在交界线上作用的表面张力指向液体上方。对平面液体来说,表面张力是沿平面切线方向作用的,所以附加压力为零。由图可知,附加压力的方向总是指向曲率中心一边,且与曲率大小有关,Laplace 方程阐明了这种关系。

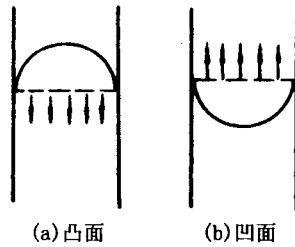


图 2-2 弯曲界面上的附加压力

2.3.1 球面

我们先考虑弯曲面为球面的特殊情况。如图 2-3 所示,设有一球形皂泡,半径为 r ,总面积为 $4\pi r^2\sigma$ 。假如在附加压力 Δp 的作用下,半径减小了 dr ,表面能的变化为 $8\pi r\sigma dr$ 。当半径收缩 dr 时,压差所做的功为

$$W = \Delta p 4\pi r^2 dr$$

达到平衡时, W 一定等于表面自由能的减少,即

$$\Delta p 4\pi r^2 dr = 8\pi r\sigma dr$$

$$\Delta p = 2\sigma/r \quad (2-15)$$

式(2-15)即为弯曲面为球面时的 Laplace 方程。在推导过程中未考虑重力场的作用。由此式可知 Δp 与表面张力成正比,而与曲率半径成反比。

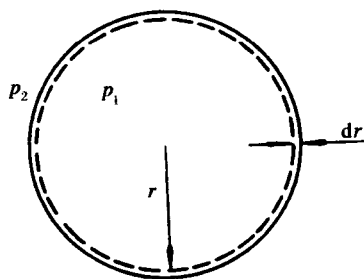


图 2-3 皂泡的收缩

2.3.2 任意曲面

一般需用两个曲率半径来描述任意曲面。如图 2-4 所示,为任意曲面的一小部分, r_1 、 r_2 分别表示曲线在正交方向上的两个曲率半径。由于所取曲面足够小, r_1 、 r_2 可看作常数, 即 AB 和 CD 的曲率半径等于 r_1 , 其圆心分别为 O 和 O' , 而 AD 和 BC 的曲率半径等于 r_2 , 圆心分别为 Q 和 Q' 。如果将该曲面由 $ABCD$ 向外推移一个小小的距离 $A'B'C'D'$, 面积变化为

$$dA = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx + \dots$$

形成这部分新表面做的功为

$$W_1 = \sigma dA = \sigma(xdy + ydx) \quad (2-16)$$

由相似三角形原理

$$\frac{x + dx}{r_1 + dz} = \frac{x}{r_1} \quad \text{即} \quad dx = xdz/r_1$$

$$\frac{y + dy}{r_2 + dz} = \frac{y}{r_2} \quad \text{即} \quad dy = ydz/r_2$$

当曲面向外位移 dz 时, 作用在 xy 面积上的压差 Δp 做功为

$$W_2 = \Delta p \cdot xy \cdot dz \quad (2-17)$$

达到平衡时, $W_1 = W_2$, 即

$$\sigma(xdy + ydx) = \Delta p \cdot xy \cdot dz$$

化简后得

$$\Delta p = \sigma(1/r_1 + 1/r_2) \quad (2-18)$$

式(2-18)就是 Laplace 方程, 是表面化学的基本定律之一。当两个曲率半径相等时, $r_1 = r_2 = r$, 曲面成为一个球面, 式(2-18)即成为式(2-15)。对于平液面, 两个曲率半径都为无限大, $\Delta p = 0$, 表示跨过平液面不存在压差。

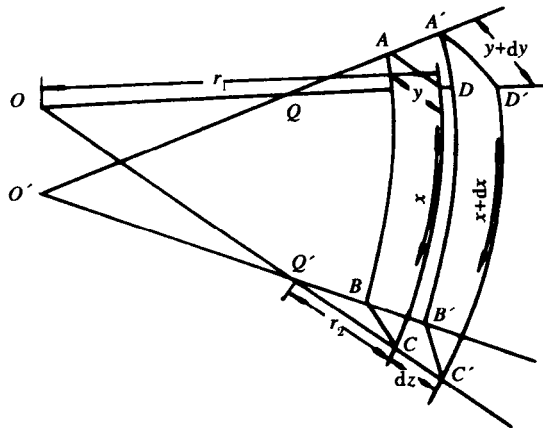


图 2-4 任意曲面

2.4 液体表面张力的测定

2.4.1 毛细管法

如图 2-5 所示,当毛细管浸在液体中,若液体能完全浸润管壁,则会发生毛细上升现象,液面呈凹月形。反之,若液体完全不浸润管壁,则液面下降呈凸液面。

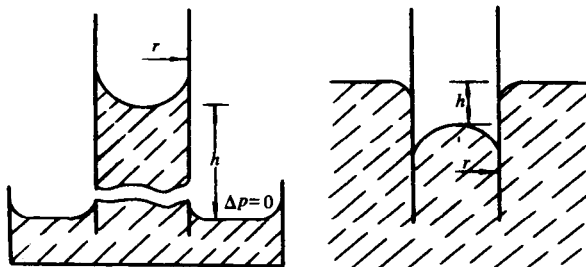


图 2-5 毛细管上升和下降现象

毛细升高现象可用 Laplace 方程处理。假定毛细管截面是圆周形,且管径不太大,并假定凹月面可近似看作半球形,此时不仅两个曲率半径相等,而且都等于毛细管半径 r 。由 Laplace 公式可得

$$\Delta p = 2\sigma / r \quad (2-19)$$

若定义 h 为凹月面底部距平液面的高度,则压差 Δp 应等于毛细管内液柱的静压强 $\Delta\rho gh$, 即

$$\Delta\rho gh = 2\sigma / r \quad (2-20)$$

式中 $\Delta\rho$ 为液气两相密度差, g 为重力加速度。

式(2-20)也可以改写成:

$$a^2 = 2\sigma / \Delta\rho g = rh \quad (2-21)$$

式中 a 为毛细常数,它是液体的特性常数。

当液体完全不浸润管壁时,式(2-21)仍适用,毛细上升改为毛细下降, h 表示下降深度。

更普遍的情况是液体与管壁之间的接触角 θ 介于 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间,若弯月面仍为球面,则有:

$$\Delta\rho gh = \frac{2\sigma \cos\theta}{r} \quad (2-22)$$

由式(2-20)或式(2-22),从毛细升高或下降的高度 h ,即可求出液体的表面张力。

仔细分析上面的推导过程可发现如下的问题。

1) 对凹月面看作为球面的近似处理。事实上凹月面不可能是一个绝对的球面,也即凹月面上每一点的曲率半径都不一定相等。

2) 只有在凹月面的最低一点毛细上升高度才是 h ,在其他各点上,毛细上升高度都大于 h 。若令 y 表示凹月面上某点离开液面的距离,则有 $\Delta p = \Delta\rho gy$ 。只有在凹月面最低点上才有 $\Delta p = \Delta\rho gh$,此时曲率半径 r_1 与 r_2 相等,设该点的曲率半径为 b 。

对毛细上升现象作精确处理,必须考虑对以上两个偏差作修正。

修正方法之一是 Rayleigh 提出的级数近似法。对接近球形的弯月面,在 $r \ll h$ 的情况下,可得到如下的级数展开式

$$a^2 = r(h + r/3 - 0.1288r^2/h + 0.1312r^3/h^2 \dots) \quad (2-23)$$

式中第一项是基本的 Laplace 方程,第二项是考虑弯月面液体质量的修正,其余各项是对偏离球形的修正。

另一方法是 Suden 利用 Bashforth 和 Adams 早期的工作提出的数据逼近法。Suden 编制了 r/b 和 r/a 的表,见表 2-1 和表 2-2。其使用方法介绍如下:

- 1) 由毛细升高法测得毛细管半径 r 和毛细上升高度 h ;
- 2) 由 $a_1^2 = rh$, 求出毛细常数的一级近似值 a_1 ;
- 3) 求 r/a_1 , 查表得 r/b , 从而得到 b 值;
- 4) $a_2^2 = bh$, 求出毛细常数的二级近似值 a_2 ;
- 5) 重复上述计算过程,直至 a 值恒定;
- 6) 由 $\sigma = a^2 \Delta\rho g/2$, 求出 σ 。

[例题] 在 20°C 时用毛细管法测定苯的表面张力,得到下列数据:

$$r = 0.0550 \text{ cm}; \quad h = 1.201 \text{ cm}; \quad \rho_{\text{苯}} = 0.8785 \text{ g/cm}^3; \quad \rho_{\text{空气}} = 0.0014 \text{ g/cm}^3。$$

$$\text{解: } a_1^2 = rh = 0.0550 \times 1.201 = 0.06605 \quad a_1 = 0.2570$$

$$r/a_1 = 0.0550/0.2570 = 0.2140$$

查表 2-1 得 $r/b_1 = 0.9850$, 由此得弯月面底部曲率半径 b 的一级近似值:

$$b_1 = 0.0550/0.9850 = 0.05583$$

以 b_1 代入 $a^2 = bh$, 求出 a 的二级近似值 a_2 :

$$a_2 = \sqrt{b_1 h} = \sqrt{0.05583 \times 1.201} = 0.2589 \quad r/a_2 = 0.2124$$

查表 2-1 得 $r/b_2 = 0.9853$; $b_2 = 0.0550/0.9853 = 0.05582$, 相应得 a 的三级近似值:

$$a_3 = \sqrt{b_2 h} = \sqrt{0.05582 \times 1.201} = 0.2589$$

与 a_2 相同。已知 $\Delta\rho = 0.8785 - 0.0014 = 0.8771 \text{ g/cm}^3$ 。一起代入式(2-21),求得:

$$\sigma = \frac{1}{2} \Delta \rho g a^2 = 28.8 \text{ mN/m}$$

毛细上升法是表面张力测试方法中最准确的绝对方法。实验条件比较简单,数据容易测准,要求毛细管最好能被所测液体完全浸润,使接触角为零。最常用的是玻璃毛细管,不仅透明,还能多数液体润湿,其横截面应是圆形而且上下均匀一致。

表 2-1 接触角为零的毛细上升情况下 r/b 对 r/a 的表(r/a 自 0.00 至 2.29 时的 r/b 值)

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.00	1.000 0	0.999 9	0.999 8	0.999 7	0.999 5	0.999 2	0.998 8	0.998 3	0.997 9	0.997 4
0.10	0.996 8	0.996 0	0.995 2	0.994 4	0.993 5	0.992 5	0.991 5	0.990 4	0.989 3	0.998 1
0.20	0.986 9	0.985 6	0.984 2	0.982 7	0.981 2	0.979 6	0.978 0	0.976 3	0.974 6	0.972 8
0.30	0.971 0	0.969 1	0.967 2	0.965 2	0.963 1	0.961 0	0.958 9	0.956 7	0.954 5	0.952 2
0.40	0.949 8	0.947 4	0.944 9	0.942 4	0.939 8	0.937 2	0.934 6	0.932 0	0.929 3	0.926 5
0.50	0.923 6	0.920 8	0.917 9	0.915 0	0.912 0	0.909 0	0.906 0	0.903 0	0.899 9	0.896 8
0.60	0.893 6	0.890 5	0.887 3	0.884 0	0.880 7	0.877 4	0.874 1	0.870 8	0.867 4	0.864 0
0.70	0.860 6	0.857 1	0.853 6	0.850 1	0.846 6	0.843 0	0.839 4	0.835 8	0.832 2	0.828 6
0.80	0.824 9	0.821 2	0.817 5	0.813 8	0.810 1	0.806 4	0.802 6	0.798 8	0.795 0	0.791 3
0.90	0.787 5	0.783 7	0.779 8	0.775 9	0.772 1	0.768 3	0.764 4	0.760 6	0.756 8	0.752 9
1.00	0.749 0	0.745 1	0.741 2	0.737 3	0.733 4	0.729 5	0.725 5	0.721 6	0.717 7	0.713 7
1.10	0.709 8	0.705 9	0.702 0	0.698 0	0.694 1	0.690 1	0.686 2	0.682 3	0.678 3	0.674 4
1.20	0.670 4	0.666 5	0.662 5	0.658 6	0.654 7	0.650 8	0.646 9	0.643 1	0.639 3	0.635 4
1.30	0.631 5	0.627 6	0.623 7	0.619 8	0.616 0	0.612 2	0.608 3	0.604 5	0.600 6	0.596 8
1.40	0.592 9	0.589 0	0.585 1	0.581 2	0.577 4	0.573 6	0.569 7	0.565 9	0.562 1	0.558 3
1.50	0.554 5	0.550 8	0.547 1	0.543 5	0.539 8	0.536 2	0.532 6	0.528 9	0.525 2	0.521 6
1.60	0.517 9	0.514 2	0.510 6	0.507 0	0.503 4	0.499 8	0.496 3	0.492 7	0.489 2	0.485 7
1.70	0.482 2	0.478 7	0.475 3	0.471 9	0.468 6	0.465 2	0.461 8	0.458 4	0.454 9	0.451 4
1.80	0.448 0	0.444 6	0.441 3	0.438 0	0.434 7	0.431 5	0.428 3	0.425 0	0.421 7	0.418 4
1.90	0.415 2	0.412 0	0.408 9	0.405 8	0.402 7	0.399 6	0.396 5	0.393 4	0.390 3	0.387 3
2.00	0.384 3	0.381 3	0.378 3	0.375 3	0.372 3	0.368 3	0.366 3	0.363 3	0.360 3	0.357 4
2.10	0.354 6	0.351 7	0.348 9	0.346 1	0.343 2	0.340 3	0.337 5	0.334 8	0.332 1	0.329 4
2.20	0.326 7	0.324 0	0.321 3	0.318 6	0.316 0	0.313 4	0.310 8	0.308 2	0.305 6	0.303 0

表 2-2 r/a 值大于 2.00 时的 r/b 值

r/a	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
2.0	0.384	0.355	0.327	0.301	0.276	0.252	0.229	0.206	0.185	0.166
3.0	0.149	0.133	0.119	0.107	0.097	0.088	0.081	0.074	0.067	0.061
4.0	0.056	0.051	0.047	0.043	0.039	0.035	0.031	0.028	0.025	0.022
5.0	0.020	0.018	0.017	0.015	0.014	0.012	0.010	0.009	0.008	0.007
6.0	0.006	0.006	0.005	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.002	0.002

2.4.2 最大气泡压力法

本法是将一根毛细管插入待测液体中,缓缓通入惰性气体,使其在管端形成气泡逸出,如图 2-6 所示。当毛细管很细时,可假设气泡在生成过程中始终是球体的一部分。但气泡在发展过程中半径由大变小,当气泡形状恰为半球时,气泡的半径最小,正好等于毛细管半

径, Δp 也相应达到最大值。实验过程中用连接在毛细管上的 U 形压力计测出最大气泡压力, 则

$$\Delta p_{\max} = \Delta \rho g h = 2\sigma / r \quad (2-24)$$

若测试中, 毛细管下端在液面下的深度为 t , 则

$$\Delta p_{\max} = \Delta \rho g h - p_t \quad (2-25)$$

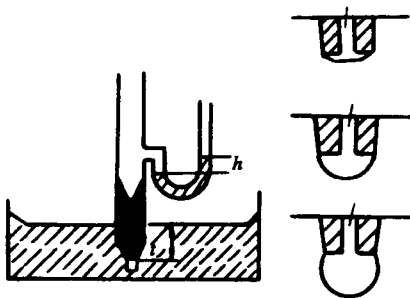


图 2-6 最大泡压法

必须指出, 这种处理仅局限于毛细管很细的情况, 精度可达千分之几。当毛细管较大时, 则计算误差较大, 应加以修正。Suden 提出的修正表如表 2-3, 其用法与表 2-1 相同, 计算过程如下:

- 1) 实验测出 Δp_{\max} , 按式(2-25), 求出 $\Delta \rho g h$, 进而得到 h ;
- 2) 由 $a^2 = \frac{2\sigma}{\Delta \rho g} = rh$, 得到 a 的一级近似 $a_1 = \sqrt{rh}$;
- 3) 由 r/a_1 查表得 X_1/r , r 为已知, 可算出 X_1 ;
- 4) 自 $a_2^2 = hX_1$, 求出 a_2 。如此反复计算, 直至 a 值恒定;
- 5) 由 $\sigma = \frac{1}{2}\Delta \rho g a^2$, 求出 σ 。

表 2-3 最大气泡压力法的校正因子(r/a 自 0 至 1.50 时的 X/r 的最小值)

r/a	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09
0.00	1.000 0	0.999 9	0.999 7	0.999 4	0.999 0	0.998 4	0.997 7	0.996 8	0.995 8	0.994 6
0.10	0.993 4	0.992 0	0.990 5	0.988 8	0.987 0	0.985 1	0.983 1	0.980 9	0.978 6	0.976 2
0.20	0.973 7	0.971 0	0.968 2	0.965 3	0.962 3	0.959 2	0.956 0	0.952 7	0.949 2	0.945 6
0.30	0.941 9	0.938 2	0.934 4	0.930 5	0.926 5	0.922 4	0.918 2	0.913 8	0.909 3	0.904 7
0.40	0.900 0	0.895 2	0.890 3	0.885 3	0.880 2	0.875 0	0.869 8	0.864 5	0.859 2	0.853 8
0.50	0.848 4	0.842 9	0.837 4	0.831 9	0.826 3	0.820 7	0.815 1	0.809 4	0.803 7	0.797 9
0.60	0.792 0	0.786 0	0.780 0	0.773 9	0.767 8	0.761 6	0.755 4	0.749 3	0.743 2	0.737 2
0.70	0.731 2	0.725 2	0.719 2	0.713 2	0.707 2	0.701 2	0.695 3	0.689 4	0.683 5	0.677 6
0.80	0.671 8	0.666 0	0.660 3	0.654 7	0.649 2	0.643 8	0.638 5	0.633 3	0.628 1	0.623 0
0.90	0.617 9	0.612 9	0.607 9	0.603 0	0.598 1	0.593 3	0.588 5	0.583 8	0.579 2	0.574 7
1.00	0.570 3	0.565 9	0.561 6	0.557 3	0.553 1	0.548 9	0.544 8	0.540 8	0.536 8	0.532 9
1.10	0.529 0	0.525 1	0.521 3	0.517 6	0.513 9	0.510 3	0.506 7	0.503 2	0.499 7	0.496 2
1.20	0.492 8	0.489 5	0.486 2	0.482 9	0.479 7	0.476 5	0.473 3	0.470 2	0.467 1	0.464 1
1.30	0.461 1	0.458 2	0.455 3	0.452 4	0.449 6	0.446 8	0.444 0	0.441 3	0.438 6	0.435 9
1.40	0.433 3	0.430 7	0.428 1	0.425 6	0.423 1	0.420 6	0.418 1	0.415 7	0.413 3	0.410 9
1.50	0.408 5									

2.4.3 滴重法

这是一种既精确又方便的方法。它既可测定气/液表面张力,又可测液/液界面张力。如图 2-7 所示,在恒温的条件下,使管端缓慢形成的液滴滴入杯中,在收集到适量的液体后即可称重,由此精确地测得每滴液重。早在 1864 年 Tate 就提出液滴质量 m_g 与表面张力 σ 的关系为

$$m_g = 2\pi r\sigma \quad (2-26)$$

式中 r 是毛细管半径,液体能润湿管端平面时为外径,不能润湿时为内径。

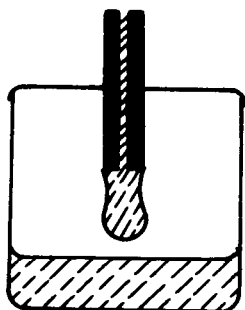


图 2-7 滴重法

仔细观察液滴形成全过程就会发现,由于形成的细长液柱在力学上不稳定,一部分半径缩小,另一部分半径扩大,最后形成液滴落下。因此真正落入容器的只是一部分液体。一般认为,多至 40%质量的液滴仍与滴尖相连,当与下落部分分离后,又缩了回去,成为下一个液滴的一部分(图 2-8),因此测得液滴的实际质量要比计算值小得多。为此,Harkins 引入修正系数 f 。

$$W = 2\pi r\sigma \cdot f \quad (2-27)$$

并且得出, f 是液滴体积 V 的函数。

$$f = \phi(r/v^{1/3}) \quad (2-28)$$

f 随 $r/v^{1/3}$ 变化的表格见表 2-4。使用时 $r/v^{1/3}$ 范围最好在 0.6~1.2 以内,因为该区间 f 值变化最为缓慢,结果也更加精确。

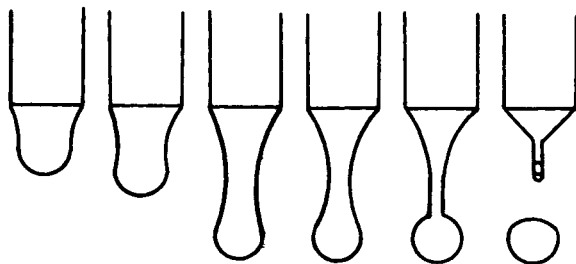


图 2-8 液滴落下过程的快速摄影图