

第十二章 表面张力、界面张力的测定

§ 1. 序 言

金属的冶炼过程中，金属和炉渣的表面、金属和炉渣间的界面，在许多情况下，都起着非常重要的作用。例如：泡沫渣的形成、炉渣与金属的乳化、对耐火材料的润湿、气泡与夹杂物的生成和凝聚以及金属和炉渣的分离等等问题，无不与表面现象有关。再者，所有的冶炼反应几乎都是多相反应，界面性质对界面上进行的反应、对物质通过界面的迁移都有明显的影响。欲知冶炼反应机理，对界面性质的研究也是必不可少的工作。研究表面张力，还可以提供熔体中质点间的作用力，熔体结构，特别是熔体表面结构的重要资料。因此，对金属和炉渣的表面张力及两者间的界面张力的研究，以及对表面张力和界面张力测定方法的探讨，从理论和实践上看，都有很重要的意义。

本章着重介绍几种主要的测定表面张力和界面张力的方法。并且对与冶炼过程有关的表面现象作一些复习性的简短介绍。同时附录一些金属和炉渣熔体的表面张力的图和表。

§ 2. 表面活性

液体表面层的质点（分子或原子或离子），受到一个指向液体内部的合力的作用。若要增大液体表面积，就要反抗这个指向液体内部的合力而作功。可见，液体表面层的质点比内部的质点具有较多的能量。这个多余的能量，称为表面能。因而，液体表面层的性质与液体内部性质比较，有某些不同之处。我们可以认为，沿着液体表面本身，并与表面平行，有一种力图使表面缩小的张力在作用着，这种张力称为表面张力。我们用 σ 来

代表表面张力。

表 1 中列出几种液体的表面张力。由此表看出，金属液体的表面张力最大，分子液体的表面张力小，离子液体的表面张力则介乎其中。表明了表面张力与液体质点间的结合状态有关。

几种液体的表面张力

表 1.

	物 质	温度 (°C)	表面张力 (达因/厘米)
金属液体	Hg	20	475
	Pb	350	442
	Cu	1083	1350
离子液体	CaCl ₂	800	145
	Li ₂ SO ₄	860	220
	PbO-SiO ₂ (1:1)	1570	220
分子液体	H ₂ O	0	76
	乙醇	20	22.5
	甘油	20	63.4

表面张力与温度的关系，一般来说，随着温度的升高，表面张力是逐渐减小的。Eotvos 曾提出下列实验式

$$\sigma v^{2/3} = K(T_c - T)$$

式中：V—分子容积；

T_c—临界温度；

K—常数。对外缔合的液体，K 的数值为 2.1，对液态金属为 0.6~0.8。大多数物质的 $d\sigma/dT$ 为负值。但也有一些金属和氧化物体系，在一定温度范围内，温度系数为正值。图 1 所示的 Fe-O 合金表面张力的

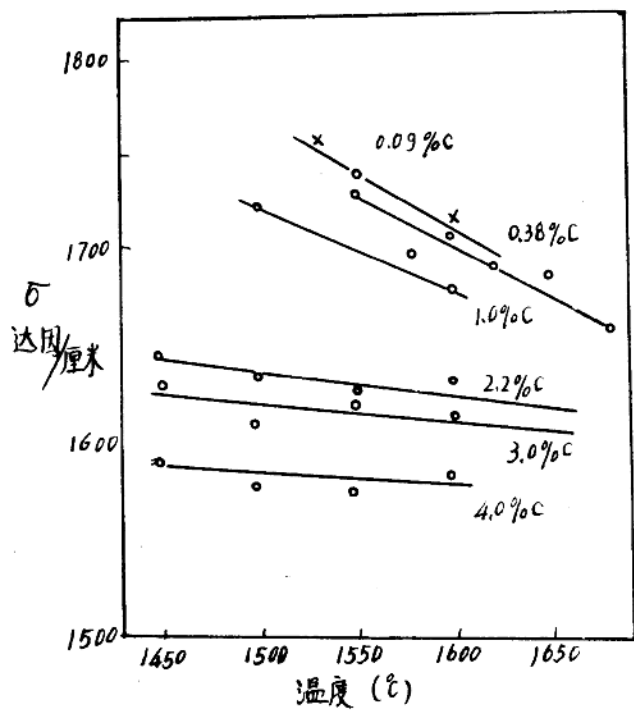


图1. Fe-C合金的表面张力与温度的关系

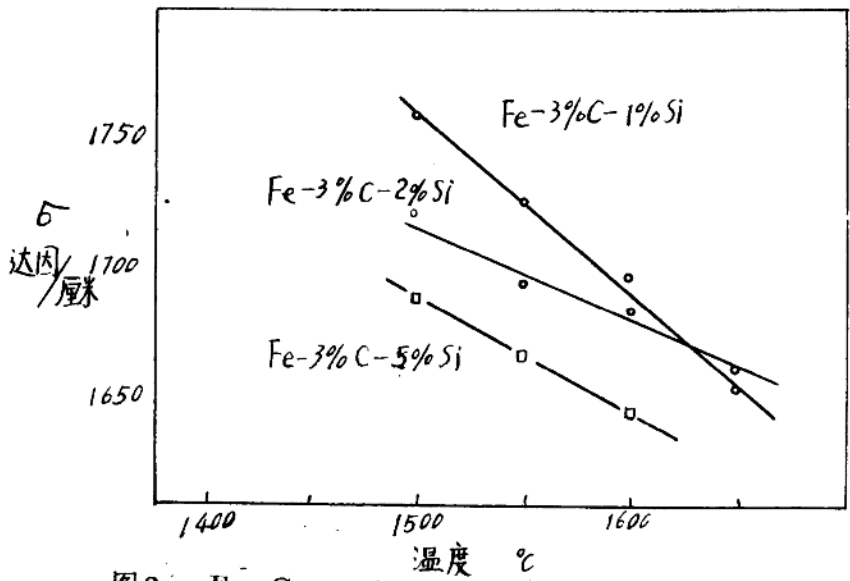


图2. Fe-C-Si合金的表面张力与温度的关系

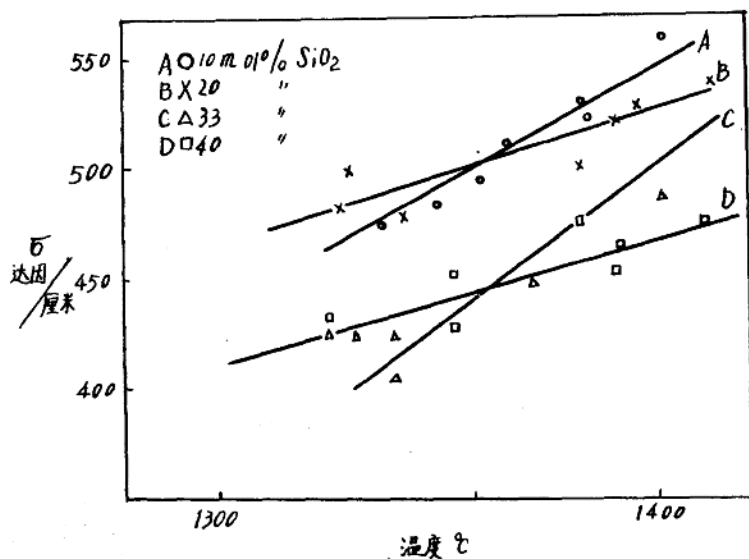


图3. FeO-SiO_2 系的表面张力与温度的关系

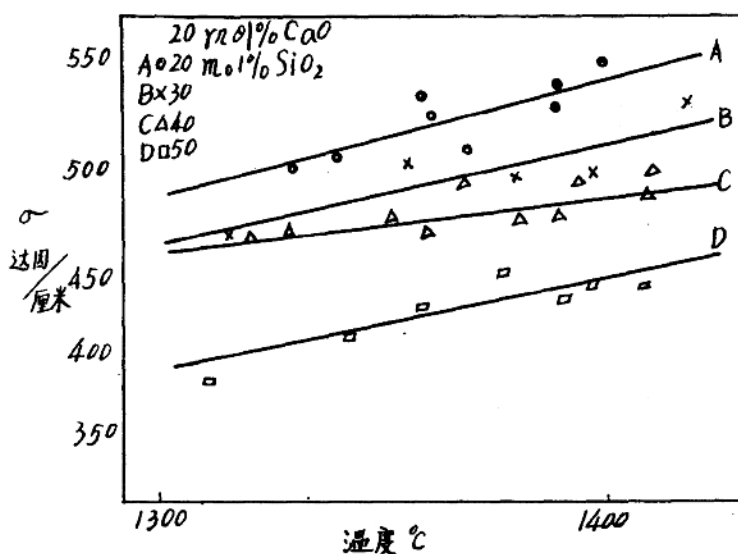


图4. FeO-20\%CaO-SiO_2 系的表面张力与温度的关系

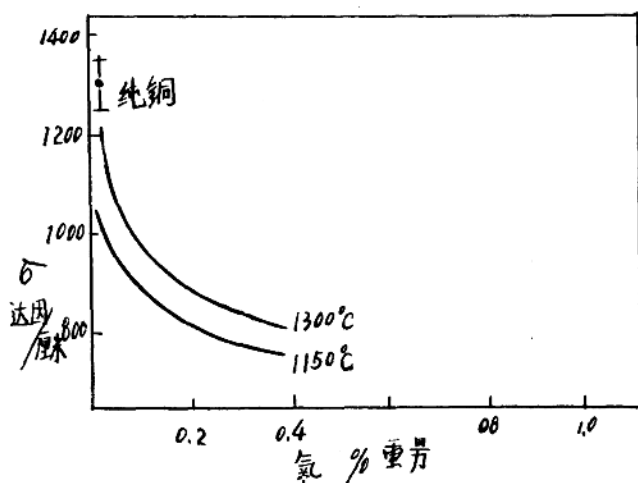


图5. 氧和温度对液态铜的表面张力的影响

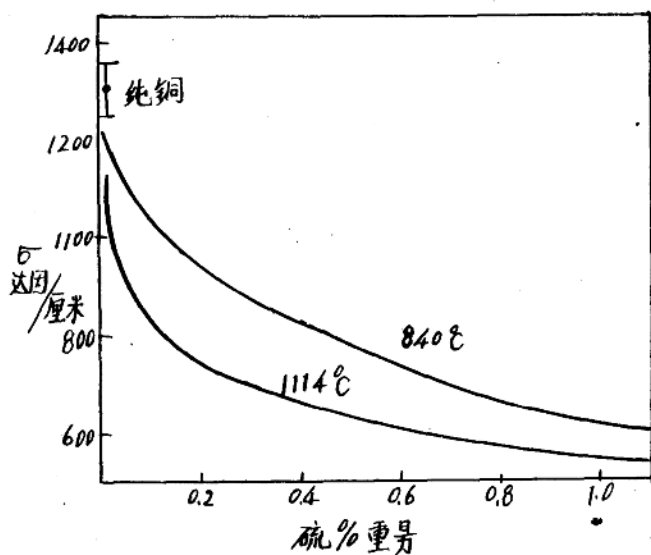


图6. 硫、温度对液铜表面张力的影响

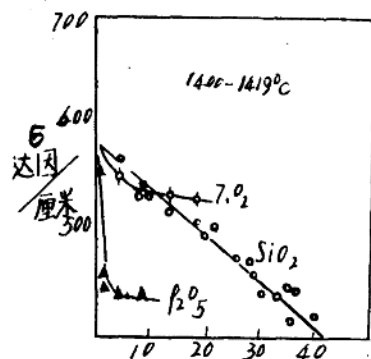


图7. 各种加入物对一氧化铁表面张力的影响

温度系数和图 2 所示的 Fe-C-Si 合金表面张力的温度系数，皆为负值。图 3 和图 4 所示的 FeO-SiO_2 系和 FeO-CaO-SiO_2 系的表面张力的温度系数则为正值。还有一些含有表面活性物质的溶液，当表面活性物质浓度低时， $d\sigma/dT$ 是负值，它的绝对值随表面活性物质浓度增加而减小，达到一定浓度时，温度系数为正值。因为表面张力温度系数很小，所以，测量 $d\sigma/dT$ 时，标准误差不能大于 $\pm 2\%$ 。

溶液的表面张力和组成有密切关系。从图 5 和图 6 可看出，微量和溶质的存在对熔体的表面性质有很大影响。一般情况下，某成分如果在纯粹状态时，具有较小的表面张力，当它加入到一溶液中时，能使溶液的表面张力减小。有时表面张力很小的物质，即使加入量很少，也会使溶液表面张力剧烈地降低。凡是能剧烈地降低溶液表面张力的物质，称为表面活性物质。氧、硫对大多数金属熔体来说是表面活性物质。

用拉环法，研究过在 $1400\sim 1420^\circ\text{C}$ 下，各种添加物对 FeO 表面张力的影响。从图 7 可以看出， TiO_2 、 SiO_2 和 P_2O_5 使 σ_{FeO} 大大降低。其中， P_2O_5 的影响最大。酸性氧化物的表面活性是由于形成复合阴离子 (PO_4^{3-} 、 SiO_4^{4-} 等) 所引起的。这些复合阴离子和 Fe^{++} 离子的吸引力比 O^{2-} 离子的为小，它们多半被排斥到表面层，从而降低了溶液的表面张力。加入 Al_2O_3 使 σ 溶液的 σ 稍稍增大。可是加入 MnO 和 CaO ($< 20\%$ 克分子) 先是使 σ 降低，而后又使 σ 增加。

§ 3. 接触角

在高温条件下，测定表面张力的许多方法，以及考察液态金属与耐火材料润湿问题中，接触很重要。

两种互不相溶的或具有有限溶解度的物质接触就产生界面。两种液体形成的界面，在性质上与上节所讨论的情况相似。可以预料，界面张力的

数值，一般地是介于两种纯液体的表面张力数值之间。在此情况下，界面缩小或表面张力减小，均可使体系自由能降低。

将一种液体放在固体衬垫的平面上，可以有三个界面：即液-气、固-气和固-液界面（见图8.）。其张力分别为 σ_{LV} 、 σ_{SV} 和 σ_{SL} 。这三个界面交于O点。经O点做切线OP，此切线OP与平面ON的夹角 θ ，称为接触角（或称润湿角）。

假设液体与固体垫片，以及它们各自和气相间都处于平衡状态，即它们之间没有反应发生。此时，

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cos \theta。$$

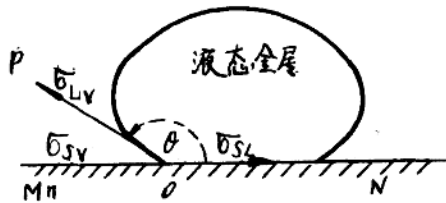


图8 接触角

当 $\theta > 90^\circ$ ， $\sigma_{SL} > \sigma_{SV}$ 。具有很大表面张力（ > 1000 达因/厘米）的金属与氧化物或石墨接触时，就属于这种情况。当 $\theta < 90^\circ$ ， $\sigma_{SV} > \sigma_{SL}$ ，固体将被接触的液体所润湿。很显然，当 $\theta = 0^\circ$ 时， $\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV}$ ，是液体全面铺展在固体表面上的极限条件。许多液态氧化物或氧化物的混合物与铂、金和钨等金属接触时， $90^\circ > \theta \geq 0^\circ$ ，液态物质将润湿金属表面。

§ 4. 表面张力测量方法

1. 概述

表面张力的测量方法很多。一般可以将这些方法分为两类，动力学方法和静力学方法。动力学方法是基于测量决定某一过程特征的数值来测表面张力。毛细管波法是通过测量沿液体表面毛细管波传播的长度测表面张力的。其他还有振动滴法。静力学方法是对某一状态下，所特有的某一数值来测表面张力的。毛细管上升法是按在毛细管中特定液体上升的高度来测表面张力的方法。其他还有：拉筒法，最大滴压法，气泡最大压力法，静滴法，悬滴法，和滴重法。与静力学方法比较，动力学方法还不十分完善，误差较大。为此，为取得较好的结果，最好是采用静力学方法。对液态金属、熔盐和炉渣，常用的是气泡最大压力法和静滴法。对硅酸盐的研究也常使用拉筒法。

物理学上的拉普拉斯公式是测量表面张力方法的基础。它表示着弯曲液面内外的压力差与表面曲率半径和表面张力的关系。

弯曲液面内外两面的压力差，可以从表面上各点沿着自己的法线移动时所做的功来计算。在指定的移动条件下，单位表面积的增加，决定于线尺寸的增大。假如，单位线段 AB (图 9)，由于表面扩大的结果，移到 $A'B'$ 的位置。 OB 增加了 Δh 距离，即 BB' 线段。 AB 的长度增长了 Δl ，即 KB' 线段。

由此，

$$\Delta l = \frac{AB}{R} \Delta h$$

式中 R 为曲率半径。如令 R_1 表示 \widehat{AB} 的曲率半径，并代表着所研究的表面上某一个垂直的断面。令 R_2 表示 \widehat{BO} 的曲率半径，它代表着垂直于第

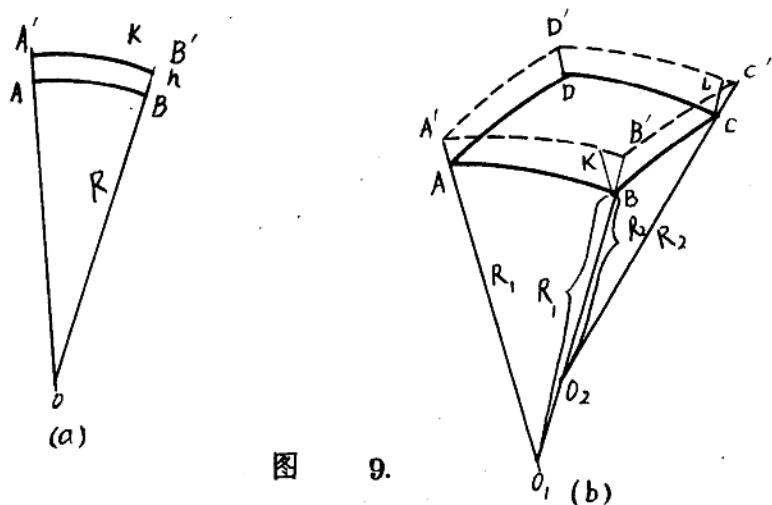


图 9.

一个断面的另一断面。那么，单位表面 $AB \times BC$ 的变化 ΔS ，可以认为等于

$$\Delta S = \left(AB + \frac{AB}{R_1} \Delta h \right) \left(BC + \frac{BC}{R_2} \Delta h \right) - AB \times BC. \quad (2)$$

若忽略二次无限小量，公式变为：

$$\Delta S' = AB \times BC \times \Delta h \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

在这种情况下，表面自由能的变化，等于

$$\sigma \times AB \times BC \times \Delta h \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

单位平面的移动，仅由弯月面两面的压力差 $P_1 - P_2$ 来决定。所以平面位移所作的功，应当等于表面自由能的变化，

$$(P_1 - P_2) \Delta h = \sigma \times AB \times BC \times \Delta h \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

若 $AB \times BC = 1 \text{ 厘米}^2$ ，则

$$P_1 - P_2 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right). \quad (3)$$

除了弯月面内外压力差外，在两相的分界面的每一点上，还作用着液柱的静压力。

在一般情况下，取表面上的某一点为原点，就可以计算坐为 Z 的任何一点的压力差

$$P_1 - P_2 = \Delta P_0 + (\rho_A - \rho_B) g Z, \quad (4)$$

式中 ΔP_0 —原点的压力差；

ρ_A —下介质的密度；

ρ_B —上介质的密度；

g —重力加速度。

所以，在一般情况下，压力差、表面张力和对表面上任意一点的曲率之间的关系，可以用相界面的主要方程式来表示，

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P_0 + g Z (\rho_A - \rho_2) \quad (5)$$

由于直接测量表面的曲率非常困难，所以很难直接应用上式求得表面张力。一般都是给相界面的特定的形状，测量有关参数，进而依据上式计算表面张力值。如果研究的是沿 Z 轴旋转体的表面，则求其解就更为容易。

2. 气泡最大压力法

从一根垂直插入液体表面层的毛细管底部，吹出气泡。开始时，随着气泡的长大，曲率半径减小，气泡内的压力增大。当气泡呈半球形时，曲率半径最小，气泡内的压力最大。气泡进一步长大，结果是气泡内的压力减小，气泡从毛细管端破离。通过测量气泡形成过程中，气泡内的最大压力来计算液体的表面张力。这种方法已被广泛的应用。曾用此法测量过大多数的金属和合金熔体的表面张力，也不止一次的用它测量

过炉渣和硅酸盐的表面张力。

这种方法具有较高的准确性。如果，被测液体与毛细管材质间不发生显著的化学作用，实验进行得比较仔细，则测量结果是比较可靠的。其误差一般都小于1%。同时，这种方法的计算公式也比较简单，并且不需要知道接触角的数值。

1) 原理 假如在密度为 ρ_1 的液体中，经过半径为 r (图 10-a) 的毛细管，压入密度为 ρ_2 的另外一种液体，在毛细管端出现一个液滴。在这一液滴上某一点的座标为 (x, y) 。在平衡情况下，可写出下列公式

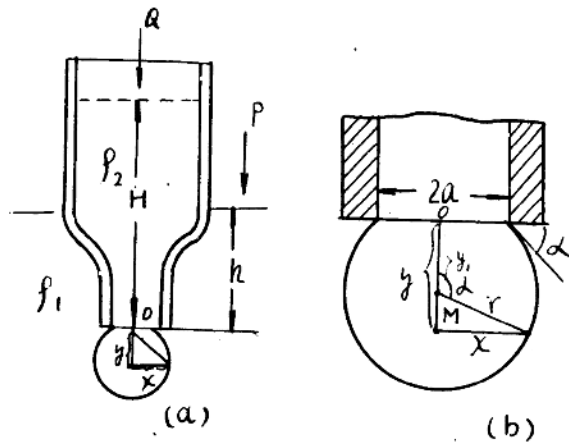


图 10

$$Q + (H+y)g\rho_2 = P + (h+y)g\rho_1 + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (6)$$

式中。P—第一种液体上面的压力；

Q—第二种液体上面的压力。

整理(6)式，得：

$$Q - P + Hg\rho_2 - hg\rho_1 = g(\rho_1 - \rho_2)y + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$\text{令 } \Delta P = Q - P + Hg \rho_2 - hg \rho_1 \text{。}$$

ΔP 实质是毛细管內外的压力差。公式(6)变为

$$\Delta P = g(\rho_1 - \rho_2)y + \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (7)$$

假如，毛细管的截面为严格的园柱体的横断面，而液滴又非常之小，我们可以把此液滴视为球体。在这种情况下， $R_1 = R_2 = r$ 。由图 10(b) 可知， $x = r \sin \alpha$ ， $dx = r \cos \alpha d\alpha$ 。那么，

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} &= \frac{2}{r} \\ \frac{1}{r} &= \frac{\sin \alpha}{x} = \cos \alpha \frac{d\alpha}{dx} \\ \frac{2}{r} &= \frac{\sin \alpha}{x} + \cos \alpha \frac{d\alpha}{dx} = \frac{d(x \sin \alpha)}{x dx} \quad (8) \end{aligned}$$

将式(8)代入公式(7)，得：

$$\Delta P = g(\rho_1 - \rho_2)y + \frac{\sigma}{x} \cdot \frac{d(x \sin \alpha)}{dx} \quad (9)$$

若将园心M到O的距离用 y_1 表示，就可以确定出液滴截面上任何一点的纵坐标。

$$y = y_1 \pm \sqrt{r^2 - x^2} \quad (10)$$

公式(10)中的正号是对 $y > y_1$ 的球面上的各点的纵坐标而言。而负号则恰好相反，表示 $y < y_1$ 的球面上各点的纵坐标。将公式(10)代入公式(9)，并积分，得：

$$\begin{aligned} \frac{Px^2}{2} &= g(\rho_1 - \rho_2) \left[\frac{y_1 x^2}{2} \mp \frac{(r^2 - x^2)^{3/2}}{3} + \frac{r^3}{3} \right] \\ &+ \sigma x \sin \alpha \quad (11) \end{aligned}$$

假如， $x = a$ ， $y = 0$ 时，由图(10-b)可见。

$$\alpha = \alpha_1; \quad y_1 = \frac{a}{\operatorname{tg} \alpha_1}; \quad \gamma = \frac{a}{\sin \alpha}。$$

公式 11 可写为

$$\begin{aligned} \Delta P = & \frac{\rho(\rho_1 - \rho_2)a}{3 \sin \alpha_1} \left[\cos \alpha_1 + \frac{2}{1 - \cos \alpha_1} \right] \\ & + \frac{2\sigma}{a} \sin \alpha_1 \end{aligned} \quad (12)$$

因为，对最大压力

$$\frac{d\Delta P}{d\alpha} = 0,$$

故微分 (12) 式，并令其等于零，则有

$$\frac{2\sigma}{a} \cos \alpha_1 - \frac{\rho(\rho_1 - \rho_2)a}{(1 - \cos \alpha_1)^2} = 0 \quad (13)$$

从公式 (12) 和公式 (13) 中消去 σ 项，并用 ΔP_M 表示最大压力，可得

$$\begin{aligned} \Delta P_M = & \frac{\rho(\rho_1 - \rho_2)a}{3 \sin \alpha_1} \left[\cos \alpha_1 + \frac{2}{1 - \cos \alpha_1} \right] \\ & + \frac{\rho(\rho_1 - \rho_2)a \sin \alpha_1}{(1 - \cos \alpha_1)^2 \cos \alpha_1} \end{aligned} \quad (14)$$

从公式 (13) 可看出，如果 a 相当小，即毛细管很细的情况下， α_1 角接近于 90° 。由此可以假设

$$\alpha_1 = 90^\circ - \varepsilon$$

式中： ε —接近于零的最小角度

$$\left. \begin{aligned} \sin \alpha_1 &= \sin(90^\circ - \varepsilon) = \cos \varepsilon \approx 1 - \frac{\varepsilon^2}{2} \\ \cos \alpha_1 &= \cos(90^\circ - \varepsilon) = \sin \varepsilon \approx \varepsilon \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

因此，可以把公式 (14) 变成。

$$\Delta P_M = g(\rho_1 - \rho_2) a \left\{ \frac{1}{3 \left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)} \left[\varepsilon + \frac{2}{1 - \varepsilon} \right] + \frac{\left(1 - \frac{\varepsilon^2}{2}\right)}{(1 - \varepsilon)^2 \varepsilon} \right\} \quad (16)$$

忽略公式(16)中的无限小量 ε 的二次方和高次方项, 则得

$$\Delta P_M \varepsilon = g(\rho_1 - \rho_2) a \left(1 + \frac{2}{3} \varepsilon\right)$$

$$\varepsilon = \frac{3g(\rho_1 - \rho_2) a}{3\Delta P_M - 2g(\rho_1 - \rho_2) a} \quad (17)$$

在同样近似的条件下, 公式(12)可写为

$$\Delta P = \frac{g(\rho_1 - \rho_2) a}{3} \left[\varepsilon + \frac{2}{1 - \varepsilon} \right] + \frac{2\sigma}{a} \quad (18)$$

ε 与 1 相比, 小得很多, 可以从上式中忽略掉, 则得:

$$\Delta P = \frac{g(\rho_1 - \rho_2) a}{3} [\varepsilon + 2] + \frac{2\sigma}{a} \quad (18')$$

将公式(17)代入公(18'), 得

$$\Delta P_M = \frac{g(\rho_1 - \rho_2) a}{3} \left[\frac{g(\rho_1 - \rho_2) a}{\Delta P_M - \frac{2}{3}g(\rho_1 - \rho_2) a} + 2 \right] + \frac{2\sigma}{a} \quad (19)$$

忽略分母中的 $\frac{2}{3}g(\rho_1 - \rho_2) a$, 就得

$$\sigma = \frac{1}{2} a \Delta P_M \left[1 - \frac{2}{3} \frac{g(\rho_1 - \rho_2) a}{\Delta P_M} - \frac{1}{8} \frac{g^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 a^2}{\Delta P_M^2} \right] \quad (19')$$

如果使用的毛细管相当细时, 上式中的第二项和第三项同样可以忽略, 公式(19')即可简化为

$$\sigma = \frac{1}{2} a \Delta P_M \quad (20)$$

此式就是气泡最大压力法测量表面张力的方程。将测量得到的 a 和 ΔP_M 值代入公式(20), 即可计算出 σ 值。

如果，毛细管内的第二种液体为气体，并用开口压力计测量压力时， $\Delta P_M = h_2 g \rho_2 - h_1 g \rho_1$ 式中， h_2 为压力计上液柱高度， ρ_2 为压力计工作液体密度， h_1 为毛细管插入深度， ρ_1 为被测液体密度。如此

$$\sigma = \frac{1}{2} a g (h_2 \rho_2 - h_1 \rho_1) \quad (21)$$

气泡最大压力法测量表面张力，早在1851年就已经提出来了，并测量了一些物质的表面张力。但直至到1917年才第一次，在高温条件下，应用此法，测量了低粘度金属熔体的表面张力。

许多研究者都对这种方法进行过研究，并且为了提高测量的准确性，不断改进实验所用的装置。下面介绍两种不同类型的装置。

2. 研究磷和锰对铁碳熔体表面张力影响的实验装置和方法：

В. И. 雅沃斯基和 В. П. 格里果里别夫等用气泡最大压力法进行这一专题研究时，应用了如图(11)所示的实验装置。

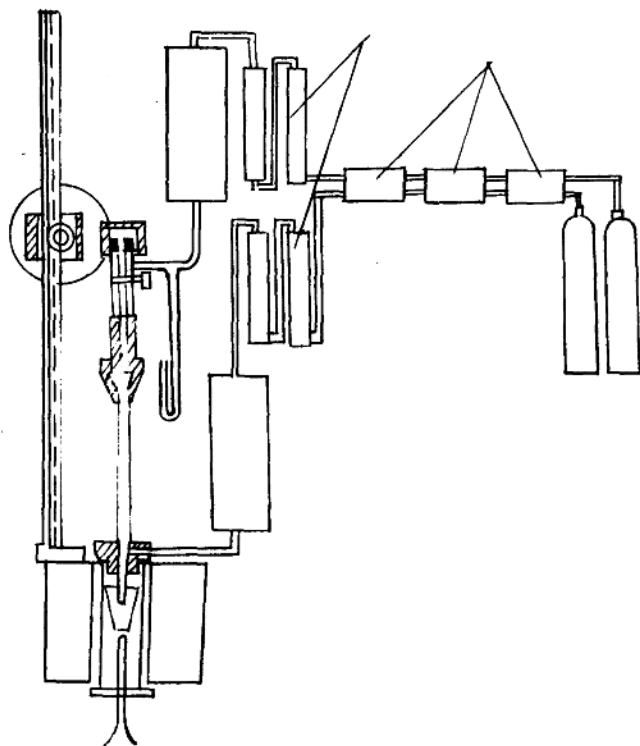


图 11

实验温度为 $1530^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 。试样组成为 $2 \sim 2.7\% \text{C}$ ， $0.3 \sim 0.6\% \text{MnO}$ 、 $0.5 \sim 0.8\% \text{P}$ 和 $95.9 \sim 97.2\% \text{Fe}$ 。磷以含 $90\% \text{P}$ 的磷铁形式加入。锰以含 98% 锰铁形式加入铁碳熔体中。

实验装置由炭阻炉、气体净化系统和使毛细管上下移动的机械系统组成。

工作气体用化学纯的氩气。气体净化系统包括三个部分。一部分是用铜屑和镁屑，分别加热到 650°C 和 450°C ，用来吸收氧，另一部分是钛粒，用以吸收氮。第三部分用熟石灰和五氧化二磷吸收 CO_2 和水蒸气。经过净化的氩气通入炉内。为保持炉内的中性气氛，在炉子的上部用石墨盖封住炉口。

使毛细管上下移动的机械系统，按装在炉子上，用来控制毛细管升降和插入深度。

实验装置中，最重要的原件是毛细管。它决定着测得表面张力数据的准确性。此实验采用了内径为 $1.9 - 2.1$ 毫米，壁厚为 $0.3 \sim 0.4$ 毫米的透明石英的毛细管。毛细管端部用不同号码的砂纸进行磨光。并对毛细管的内径和外径从各个方向上进行了测量，准确度为 0.03 毫米。

实验是这样进行的：将装有金属 2 的坩埚 3 放入炭阻炉 1 内。盖好石墨盖。盖上有洞，是为了通入氩气以获得保护性气氛。准备好的毛细管 4，垂直的安装在能使毛细管上下移动的升降系统上。然后，往炉内通氩气 $30 \sim 40$ 分钟。与此同时，将金属缓慢加热，使之熔化，并升温到实验温度。用铂—铑热电偶 12 测量温度。保持特定的实验温度。旋转升降系统 7，使毛细管下降到和金属熔体液面相接触。这一位置，可以根据压力计 6 中液面的突变来断定。微调升降系统 8，使毛细管浸入金属熔体到一定的深度（ ~ 5 毫米）为止。调节橡皮管上的螺旋夹 14，均匀地供给氩气，在毛细管端形成气泡。调节氩气的供给量，使每 $4 \sim 6$ 秒破离一个气泡。压

力由压力计上读出。压力计中的工作液体是密度为1.84的硫酸。测量结束后，将毛细管提出，立即测量金属熔体的温度。同时，取样进行分析。并且检查毛细管插入深度和毛细管内外径的变化。表面张力根据下列公式进行计算。

$$\sigma = \frac{r}{2} g (h_1 \rho_1 - h_2 \rho_2)$$

式中， g —重力加速度，厘米/秒²；

r —毛细管半径，厘米；

h_1 —压力计上的高差，厘米；

ρ_1 —硫酸的密度，1克/厘米³；

h_2 —毛细管插入深度，厘米；

ρ_2 —金属熔体的密度，克/厘米³。

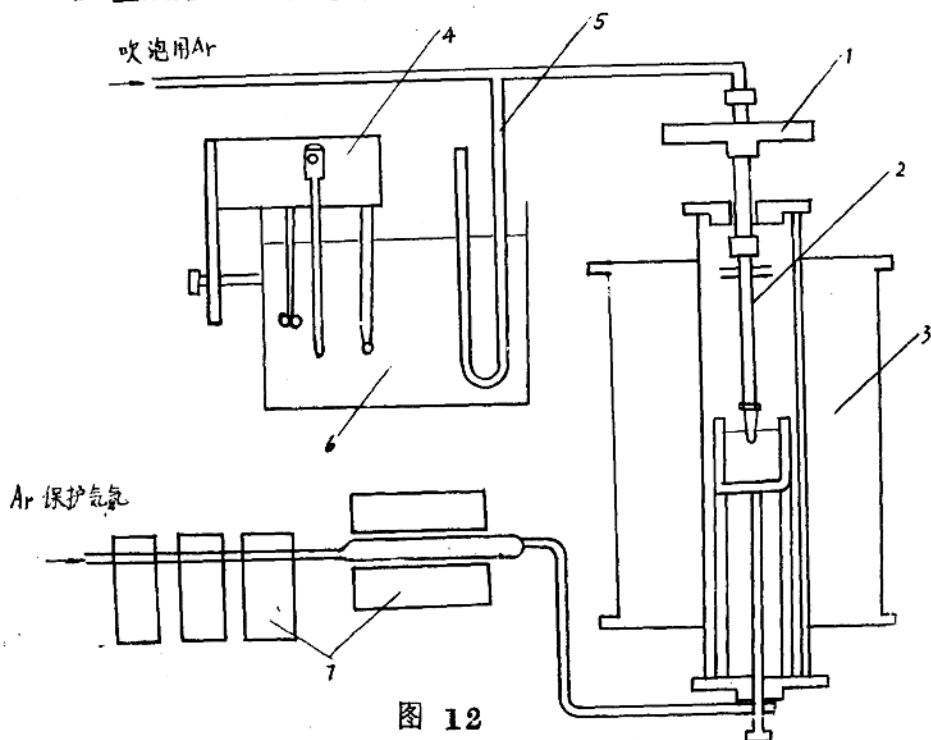


图 12

3. 川合·保治测定 CaO-SiO_2 二元系和 $\text{CaO-SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 三元系熔渣表面张力，实验装置如图 12 所示。