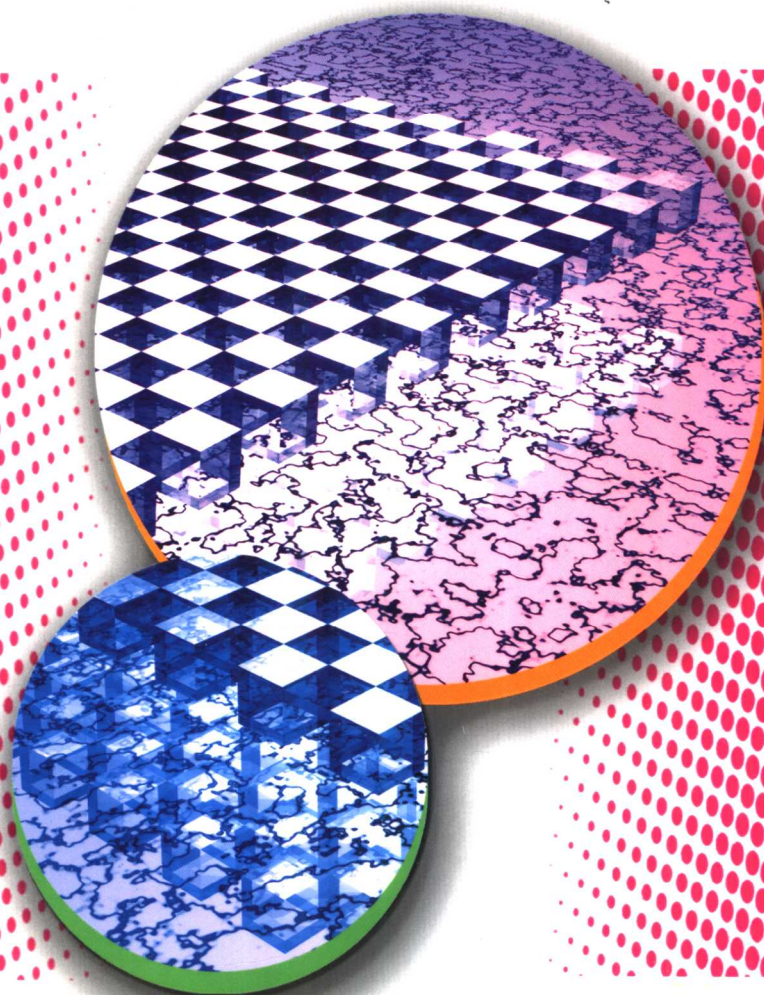


高 等 学 校 教 材

材料成形界面工程

● 吴树森 严有为 编著



化学工业出版社
高等教育教材出版中心

高 等 学 校 教 材

材料成形界面工程

吴树森 严有为 编著



化学工业出版社
高等教育教材出版中心

· 北 京 ·

本书较全面深入地论述了材料成形及加工工艺过程中的界面现象,材料成形中的重要界面问题的理论基础及最新研究成果,以及新材料、新工艺技术研究中的界面形成及控制理论。主要包括:界面能与界面张力;材料成形过程中的界面润湿现象及控制;材料加工中的界面吸附;材料的界面结构及表征;高温熔体与异相颗粒的界面作用;金属基复合材料的界面及其控制;材料的表面磨损与腐蚀失效;材料表面工程新技术等。

本书可作为高等学校本科生的教材或研究生的参考书,适用的专业包括材料成形及控制工程、材料加工工程、材料科学等专业。本书也是从事材料加工、材料科学研究的研究人员及工程技术人员的实用参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料成形界面工程/吴树森,严有为编著. —北京:
化学工业出版社, 2006. 5

高等学校教材

ISBN 7-5025-8640-7

I. 材… II. ①吴…②严… III. 工程材料-成形-界面-高等学校-教材 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 043062 号

高等学校教材

材料成形界面工程

吴树森 严有为 编著

责任编辑: 杨 菁 彭喜英

文字编辑: 徐雪华

责任校对: 吴 静

封面设计: 韩 飞

*

化学工业出版社 出版发行
高等教育教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市兴顺印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 12 字数 293 千字

2006 年 6 月第 1 版 2006 年 6 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8640-7

定 价: 25.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

材料加工过程的表面与界面问题是材料科学与工程的重要研究内容,越来越受到人们的重视,目前从事材料研究的工作者有近三分之二的人的研究项目都或多或少与界面问题有关联。我国对材料制备及成形过程的界面工程问题的研究也非常重视,在近期取得了令人瞩目的研究成果。对于材料成形及控制工程、材料加工工程专业的学生急需加强这方面的知识的学习,对于从事材料加工的工程技术人员也迫切需要补充这方面的知识。本书正是为适应新的形势的要求而编写的。

界面现象、界面之间的相互作用以及界面组织结构问题贯穿在材料的熔配、成形以及后续加工的整个过程之中。然而,由于材料的加工制备过程、特别是金属零件的成形制造过程大多是在较高温度下进行,存在着多相、多物质之间的相互作用及物理、化学反应,使界面问题的研究变得十分困难,以往的许多认识往往停留在表面现象上。近年来,随着现代科学技术的进步,特别是高温测试技术、显微分析技术、计算机技术的进步,对界面问题的研究越来越深入,对界面作用的本质问题的认识越来越深刻,界面问题研究进入一个崭新的发展时期。因此,本教材除了对材料的微观界面组织结构内容有叙述外,重点是阐述材料加工过程的界面现象以及界面之间的相互作用,特别是高温下界面能的研究以及界面组织及结构的控制。

本书的主要内容包括:有关固-液、气-液以及固-气界面的界面能与界面张力及其测试方法;材料成形过程中的界面润湿现象及控制;材料加工中的界面吸附;材料的界面结构及表征;高温熔体与异相颗粒的界面作用,主要涉及复合材料的制备或金属液的精炼;金属基复合材料的界面及其控制;材料的表面磨损与腐蚀失效;材料表面工程新技术,主要涉及化学镀、材料的表面转化膜、热喷涂、气相沉积、高能束表面改性等新技术新工艺过程中的界面基础知识。

本书第1章~第6章由吴树森编写,第7章~第9章由严有为编写。

本书在编写过程中得到了华中科技大学罗吉荣教授、李远才教授等人的帮助和支持;也得到了李勇、刘伟、翁文凭等研究生在资料整理中的帮助。对所有为本书提供资料、同意本书使用其资料、照片的同行及单位也表示诚挚的谢意!同时,也感谢日本早稻田大学中江秀雄教授同意作者使用与其相关的研究成果及资料。

由于编著者水平所限,书中难免会有不足之处,敬请读者批评指正!

作 者

2006年5月

目 录

第 1 章 绪论	1
第 2 章 界面能	4
2.1 界面能与界面张力	4
2.1.1 界面能	4
2.1.2 界(表)面张力	4
2.2 液体金属的表面张力及测定方法	5
2.2.1 液体金属的表面张力	5
2.2.2 表面张力的影响因素	7
2.2.3 表面张力的测定方法	9
2.3 金属晶体的表面能	10
2.3.1 固体表面的特点	11
2.3.2 固体表面能与表面张力	11
2.3.3 固体表面能的测定	12
2.3.4 固体表面能的计算	14
2.4 晶体的界面能及晶界的平衡形态	15
2.4.1 晶体的界面能	15
2.4.2 晶体的平衡形态	16
2.4.3 晶界的平衡形态	18
第 3 章 固-液界面——界面润湿现象	21
3.1 润湿性与界面能的关系	21
3.1.1 润湿的基本形态	21
3.1.2 接触角与润湿性	23
3.1.3 自然现象与润湿	24
3.2 润湿性的测定法及其问题点	25
3.2.1 静滴法	25
3.2.2 弯月液面法	27
3.2.3 透过高度法	28
3.3 影响润湿性的因素	28
3.3.1 前进接触角与后退接触角	28
3.3.2 表面粗糙度的影响	29
3.3.3 表面吸附与固体表面非均质性的影响	29
3.3.4 化学反应对润湿性的影响	30
3.4 纯金属的固-液界面张力	34

3.5 弯曲液面的附加压力与毛细管现象	35
3.5.1 拉普拉斯方程	35
3.5.2 毛细管现象	36
3.6 材料加工工程与润湿性	37
3.6.1 黏附与焊接	37
3.6.2 金属零件的铸造	38
3.6.3 金属精炼, 非金属夹杂物的去除	40
3.6.4 复合材料的制造	41
第4章 界面吸附现象	42
4.1 气体在固体表面的吸附	42
4.1.1 气体在固体表面上的吸附	42
4.1.2 吸附曲线和吸附热力学	42
4.1.3 吸附热	44
4.1.4 吸附等温式	44
4.1.5 影响气固界面吸附的因素	47
4.2 溶液表面的吸附	48
4.2.1 液体界面的结构	48
4.2.2 表面超量	48
4.2.3 吉布斯恒温吸附式	49
4.2.4 表面活性物质的基本性质	49
第5章 界面结构	52
5.1 液体金属及合金的表面结构	52
5.1.1 液体金属的表面结构	52
5.1.2 液态金属的界面结构	53
5.2 固态金属及合金的表面结构	53
5.2.1 单晶体的结构	54
5.2.2 固-液界面的结构	58
5.2.3 与吸附、氧化以及相关反应有关联的表面结构	59
5.3 固态金属及合金的界面结构	59
5.4 晶界偏析	63
5.4.1 晶界平衡偏析	63
5.4.2 影响晶界偏析的因素	64
5.4.3 晶间腐蚀	65
5.4.4 晶界偏析的研究方法	66
第6章 高温熔体与异相颗粒的界面作用	68
6.1 外加颗粒从气相进入金属液的条件	69
6.1.1 颗粒添加的理论模型	69
6.1.2 根据模型的模拟结果	71
6.1.3 颗粒添加模型的验证	73
6.1.4 金属基复合材料中的应用	76
6.2 陶瓷颗粒与凝固界面的相互作用及控制	76

6.2.1 陶瓷颗粒在金属基体中的分布状态	76
6.2.2 异相颗粒在凝固界面的行为的理论模型	77
6.2.3 传统理论模型的实验检验	80
6.2.4 界面能理论模型的实验研究	81
6.2.5 界面形状的影响	87
第7章 金属基复合材料的界面	89
7.1 概述	89
7.1.1 金属基复合材料的界面效应	89
7.1.2 金属基复合材料界面的分类	90
7.2 界面的物理化学性能	91
7.2.1 界面润湿现象	91
7.2.2 基体与增强物之间的化学相容性	91
7.2.3 界面结合力和界面结合类型	98
7.2.4 影响界面稳定性的因素	99
7.3 界面的力学特性	100
7.3.1 界面的力学环境	100
7.3.2 界面残余应力	102
7.3.3 界面的力学理论	102
7.4 金属基复合材料的界面设计	113
第8章 金属材料的表面磨损与腐蚀失效	116
8.1 金属材料的表面摩擦与磨损失效	116
8.1.1 固体表面特性与接触理论	116
8.1.2 固体表面的摩擦与磨损	119
8.1.3 研究表面摩擦磨损失效的基本方法	130
8.2 金属腐蚀原理与腐蚀失效	132
8.2.1 金属腐蚀原理	132
8.2.2 金属腐蚀失效	140
第9章 材料表面工程新技术	147
9.1 概述	147
9.2 化学镀	148
9.2.1 化学镀的原理与特点	148
9.2.2 化学镀镍-磷合金	149
9.2.3 镍磷复合化学镀	150
9.2.4 化学镀铜	151
9.2.5 非金属材料化学镀	151
9.3 化学转化膜	152
9.3.1 铝及其合金的阳极氧化的成膜反应	153
9.3.2 膜的组织 and 性能	153
9.3.3 铝及其合金的阳极氧化工艺	154
9.4 热喷涂	155
9.4.1 热喷涂的一般原理	156

9.4.2 热喷涂层的结构及其与基体的结合机理 156

9.4.3 热喷涂工艺分类及其特点 157

9.4.4 热喷涂材料 160

9.4.5 热喷涂工艺 162

9.5 气相沉积技术 166

9.5.1 物理气相沉积 (PVD) 166

9.5.2 化学气相沉积 (CVD) 171

9.6 高能束表面改性 177

9.6.1 激光束表面改性技术 177

9.6.2 离子束表面改性 180

参考文献 184

第1章 绪论

材料成形及制备的工艺方法不仅有传统的材料成形方法，如液态成形、固态塑性成形、连接（焊接）成形等，也有许多现代成形工艺，如激光熔覆、熔射成形、粉末冶金成形、物理气相沉积（PVD）及化学气相沉积（CVD），等等。在这些材料的成形及制备过程中，通常都有多个物质相的存在。只要有物质存在，加工过程中定要与第二相物质接触，就要形成相界面。对界面效应不能忽视的体系，如物质的蒸发、凝结、结晶、溶解，以及多相化学反应，都与界面特性发生联系。所以，在工程技术上，常利用界面特性采用相应的工艺，发展生产。例如，催化、防水、焊接、浮游选矿、炼钢等。又如在钢液、熔渣等熔体中，从微观看，由于含有各种杂质和气泡，也存在着大量的相界面。例如，图 1-1 所示为 Al-0.2%Ce 合金凝固过程中的固液界面，液相中的 Al_2O_3 颗粒被固-液界面所排斥和推移。在这里不仅存在着这种合金本身的固-液界面（凝固界面），也存在着固体夹杂物与液体之间的固-液界面。在钢液的精炼中夹杂物、气泡与钢液之间也同样存在着固-液、固-气等多种界面。

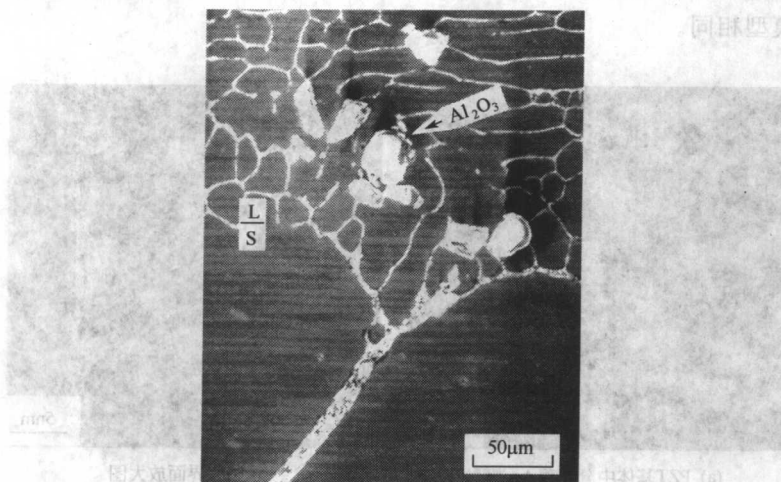


图 1-1 Al-0.2%Ce 合金凝固过程中的固液界面与液相中的 Al_2O_3 颗粒

除此之外，在很多固态物质的内部，如铸铁、合金及矿石等，它们都是由很多的小晶粒堆砌而成，从而形成了很多的内界面。这些内界面对于金属材料的形变、断裂、形核和相变，都起着重要的作用。因此，界面科学对工程技术及材料科学的发展，具有重要意义。今天，人们比过去任何时候都更加注意界面研究在材料科学中的重要地位，并相应地提出了“界面工程”问题。所谓材料成形界面工程研究，一方面是研究材料在制备及成形加工中的界面结构、形态和能量状态对材料性能的影响；另一方面，研究如何设计材料的成分、结构和有效地控制材料或零件的生产工艺，以获得能满足特定性能要求的界面

结构。

界面物理及界面化学是研究任何两相之间界面 (interface) 上发生物理、化学变化过程的科学。根据两相物理状态的不同, 物质的界面分为两大类。和物质接触的第二相物质若为气体, 则其相界面称为表面; 而其他二相体系的交界面, 皆称为界面。界面可分为气-液界面、液-液界面、气-固界面、固-液界面和固-固界面等。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 (surface), 在本书中也将沿用这种习惯做法。通常, 不论是表面或是界面, 都不是一个几何面, 而是具有几个分子厚的区域。如图 1-2 所示。

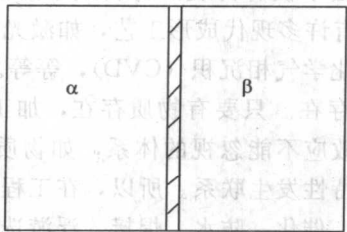
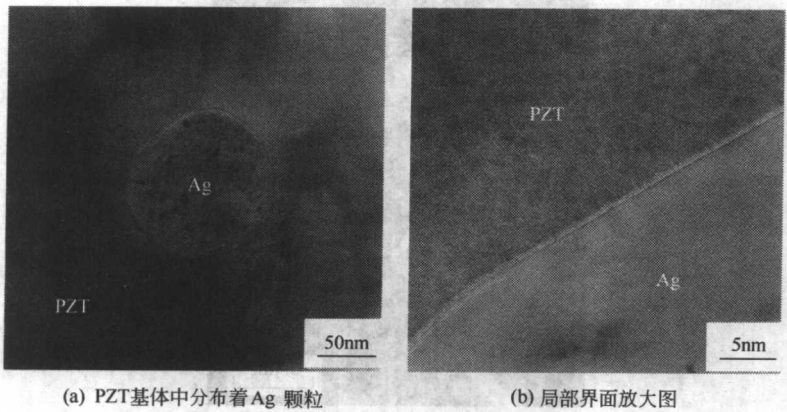


图 1-2 α 相与 β 相的界面示意图

图中阴影区域, 即为界面。处于界面的分子受到两相分子作用力的影响, 具有不饱和的力场。沿着界面的切线方向存在着表面张力, 由此产生了一系列的界面特性。

图 1-3 为 PZT/Ag (锆钛酸铅陶瓷/银) 纳米复合材料的透射电镜 (TEM) 像。由图中可见在两相之间有明显的中间相过渡层, 仅有 1nm 左右厚, 即数个原子层厚, 与图 1-2 所示的界面模型相同。



(a) PZT 基体中分布着 Ag 颗粒

(b) 局部界面放大图

图 1-3 PZT/Ag 纳米复合材料的 TEM 像

因此, 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 (即厚度方向) 对材料的性能及其相关的过程仍有着重要的影响。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,材料的物理性能(如电磁性能、光学性能)、力学性能(如强度、塑性与断裂韧性)以及化学、电学性能(如偏聚、氧化与腐蚀等)均与材料的界面(包括晶界、相界和表面)有着非常密切的关系。工程材料的破坏、断裂与失效过程,起源于各种界面的情况占很大比重。这是因为,材料总是在一定的环境空间中工作,而环境气氛中的各种因素又总是通过界面这个渠道与材料发生物质与能量的交换和影响材料的性能。工程应用中,除某些特殊要求外,大多数材料都是以多晶和复相的状态被人类利用的。既是多晶,就有晶界;既是复相,就有相界。

国际上关于材料界面的研究始于20世纪初。30年代末40年代初开始了以研究晶界模型为中心的时期,建立了以重位点阵、O点阵和结构单元为代表的较为成功的晶界几何模型。近十多年来,由于高性能、高分辨分析测试技术的不断完善以及高速电子计算机技术的发展,使得直接观测表面和界面原子分布成为可能,并已获得了很大的成功。最重要的进展,一是加深了两部分晶体间的界面(晶界或相界)一定存在周期性的认识;二是肯定了位错及其他缺陷对界面行为的重要作用。这样,就使界面研究摆脱了以前纯界面模型研究的范畴,向工程应用提出的与界面有关的实际问题跨进了一大步。

20世纪80年代以来,随着许多新材料、新工艺的出现,对材料界面问题的研究又掀起了新的高潮。如复合材料、纳米材料的发展及应用,激光表面处理工艺、薄膜制备工艺的发展及应用,都与界面理论问题有深刻的联系,其发展都推动了界面理论及界面工程的不断发展。随着现代科学技术的进步,特别是高温测试技术、显微分析技术、计算机技术的进步,对界面问题的研究越来越深入,对界面作用的本质问题的认识越来越深刻。虽然我国在界面科学方面的研究起步较晚,但最近十年来加强了对这一前沿领域研究支持的力度,我国科学家在这方面取得了可喜的进展。若干方面的工作还获得了不逊于国际上相应领域研究水平的成果。可以说,界面工程问题已成为材料成形及制备过程中必须考虑和研究的基本问题。

第2章 界面能

2.1 界面能与界面张力

2.1.1 界面能

任何两相界面上的分子所处的环境与体相中的分子不同。图 2-1 是气-液表面分子受力情况示意图。处在液体内部的分子 A，周围分子对它的吸引力是相等的，彼此之间互相抵消，所受的合力为零，因此 A 分子在体相内部移动时无需做功；处在表面层的分子 B 和 C 则不同，在 B 及 C 的上方是气体，由于单位体积内气体分子的数目远比液体内部分子少，所以液体内部分子对处于表面的分子 B 及 C 的吸引力要大于气体分子对它的吸引力，因此 B、C 所受的合力不等于零，其合力垂直于液面而指向该液体内部，即液体表面分子受到向内的拉力。因此，在没有其他功存在时，所有液体都有自发缩小其表面积的趋势。相反，若要扩展液体的表面把一部分分子从内部移到表面，就需要克服向内的拉力而做功，这种在形成新表面过程中所消耗的功，称为表面功。表面扩展完成后表面功转化为表面分子的能量，因此表面上分子比内部分子具有更高的能量。

在一定的温度与压力下，对一定的液体来说，扩展表面所消耗的表面功 δW 应与增加的表面积 dA 成正比。若以 σ 表示比例系数，则

$$\delta W = \sigma dA$$

根据热力学原理，在等温等压可逆的条件下

$$\delta W = (dG)_{T,p}$$

由上面两式可得

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p} \quad (2-1)$$

式中， σ 称为界（表）面 Gibbs 自由能，简称界（表）面能。它是指在温度、压力和组成一定的条件下，增加单位界（表）面时所引起系统 Gibbs 自由能的变化，其单位为 $J \cdot m^{-2}$ 。（严格地说，这时的表面是指液体或固体与相应饱和蒸气构成的界面。）

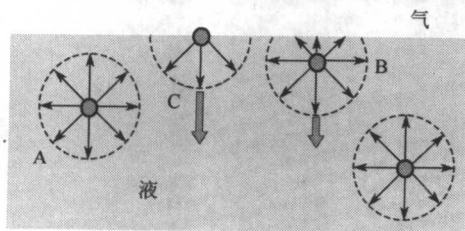


图 2-1 分子在液相表面和内部所受作用力示意图

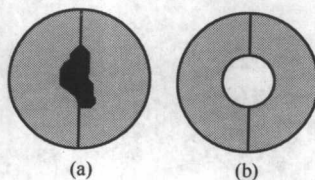


图 2-2 演示表面张力的示意图

2.1.2 界（表）面张力

因为 $1J = 1N \cdot m$ ，所以 σ 的单位也可以用 $N \cdot m^{-1}$ 表示。 N （牛顿）是力的单位，此

时 σ 称为界（表）面张力（interface tension）。它的物理意义是：在相界（表）面的切面上，垂直作用于界（表）面上任意单位长度切线的界（表）面紧缩力。液体物质的界（表）面能与界（表）面张力数值完全一样，但物理意义有所不同，所用单位也不同。

在相界面上确实存在着界面张力，可通过下述实验来说明。在金属丝环上系一丝线圈，将金属丝环和丝线圈一起浸入肥皂液中，然后取出，环中就形成一层肥皂液膜，丝线圈在金属环中呈现从肥皂水中取出时的偶然形状，如图 2-2（a）。如果用烧热的铁针将丝线圈内的液膜刺破，丝线圈立即展开呈圆形状，如图 2-2（b）所示。

从上述实验中可以看出，在液膜未被划破时，丝线两边均受表面张力作用，因大小相等方向相反，作用在丝线上的净力为零，故丝线可在液膜上自由移动。当丝线中液膜被划破时，丝线中间已无液膜，丝线圈受四周向外的表面张力的作用而呈环状。从图可以看出表面张力的方向是垂直于液面上任一线上（图中为丝线），且平行于液面的。肥皂膜虽然很薄，但和分子相比，还是可看作具有一定厚度，液膜有两个表面，必须考虑前后两个表面张力对线圈的作用。

界（表）面能或界（表）面张力 σ 是强度性质，其值与物质的种类、共存另一相的性质以及温度等因素有关。对于纯液体来说，若不特别指明，共存的另一相是指定它的饱和蒸汽或被其饱和的空气。温度对界（表）面张力有影响，一般表面张力随温度升高而降低。这是因为温度升高时液体分子间引力减弱，表面分子受到液体体相内分子的吸引力也跟着减弱，这样要使分子从其内部迁移到表面上来，自然会容易些，当温度接近临界温度时，液体分子间的内聚力趋于零，因此表面张力也趋于消失。

界（表）面张力是物质界（表）面所具有的一种特性，一般只有界（表）面大小可以任意地或有限地改变并能测定时， σ 值才能用实验方法进行测定。因为只有液态物质才可以在一定范围内改变其界（表）面，所以实验测定时，两相中至少要有一个是液相。其他情况的界面张力 σ 值虽然目前不能直接测定，但可采用间接方法进行推算。

表 2-1 列出了一些液体在 20℃ 和常压下的表面张力。

表 2-1 20℃ 时一些液体的表面张力 σ

物 质	$\sigma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	物 质	$\sigma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
水	0.0728	四氯化碳	0.0269
硝基苯	0.0418	丙酮	0.0237
二硫化碳	0.0335	甲醇	0.0226
苯	0.0289	乙醇	0.0223
甲苯	0.0284	乙醚	0.0169

界面自由能或界面张力都是在两相界面所表现的界面性质，当我们研究界面的热力学性质时，自然就要引进界面自由能的概念，而在分析各种不同相界面相互作用力以及它们的平衡关系时，则采用界面张力是比较方便的，一般情况下两者可以相互通用。

2.2 液体金属的表面张力及测定方法

2.2.1 液体金属的表面张力

显然，在恒压下，对于指定的液态金属，其 σ 应受第二相物质及 T 的影响。一般测定液态金属的表面能，都是处于其蒸气下测定的。现列出某些液态金属处于其熔点的 σ 及温度系数，如表 2-2 所示。

表 2-2 液态金属处于熔点 T_f 时的 σ 、 $d\sigma/dT$ 及 V_m

元 素	T_f/K	$\sigma/\times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$	$-d\sigma/dT/\times 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$V_m/\times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Ag	1234	903	0.16	11.54
Al	932	914	0.35	11.33
Au	1336	1140	0.52	11.35
Bi	544	378	0.07	20.75
Ca	1106	838	0.10	28.86
Cd	594	570	0.26	13.94
Ce	1071	740	0.33	21.02
Cr	2130	1700	0.32	8.11
Cu	1356	1360	0.21	7.91
Fe	1809	1872	0.49	7.96
Mg	922	559	0.35	15.29
Mn	1517	1090	0.20	9.41
Mo	2893	2250	—	10.26
Ni	1726	1778	0.38	7.56
Pb	600	468	0.13	19.41
Si	1685	865	—	11.12
Sn		544	0.07	
Ti		1650	—	
Zn		782	0.17	
Zr		1485	—	

从表中数据看出，各液态金属的 $d\sigma/dT$ 皆为负值。说明 σ 随 T 的升高而降低。这是因为金属容积随 T 升高而增大，减弱了原子间作用力的缘故。显然，当 T 升至液态金属的临界点时， σ 就降至零了。

液态金属的 σ 与熔点成正比，与摩尔容积成反比（或与密度成正比）。这是因为 σ 是与原子间的作用力、键能密切相关的物理量。很多科学工作者在这方面作了大量工作，总结出不少规律。例如，艾伦（Allen）以液态金属的 σ 为纵轴，以 $T_f V_m^{-2/3}$ 为横轴，总结出直线规律，如图 2-3 所示。

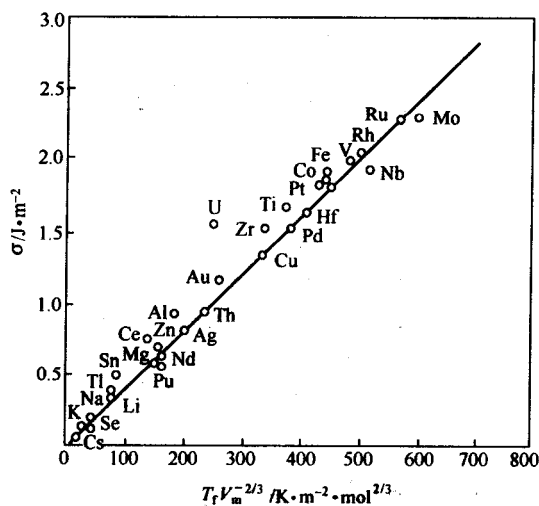


图 2-3 液态金属的 $\sigma-T_f V_m^{-2/3}$ 关系图

直线方程为：

$$\sigma = 36 T_f V_m^{-2/3} \quad (2-2)$$

式中， T_f 为金属的熔点，K； V_m 为液态金属的摩尔容积， $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从图 2-3 看出，式 (2-2) 仅是一个半定量的规律。处于图中直线上的元素与式 (2-2)

符合较好，其他元素则有一定的偏差。

2.2.2 表面张力的影响因素

凡是影响表面层分子受力不平衡的一切因素，都是影响表面张力的因素。

(1) 物质结构的影响

a. 价键的影响 在表 2-3 中，列出了某些液体物质的表面张力。就结构而言，具有金属键的物质表面张力最大；离子键的次之；而以共价键结构的物质表面张力最小。在共价键结构的物质中，又以非极性共价键物质的表面张力为小。因为，此种结构的物质质点间作用力较小。

表 2-3 某些物质的表面张力

金 属 键			离 子 键			共 价 键		
物质	温度	$\sigma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	物质	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\sigma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	物质	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\sigma/\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
Fe	熔点	1.880	NaCl	1000	0.098	Cl ₂	-30	0.025
Cu	熔点	1.150	KCl	900	0.090	O ₂	-183	0.007
Zn	熔点	0.768	RbCl	828	0.089	N ₂	-183	0.013
Mg	熔点	0.583	CsCl	830	0.078	H ₂ O	18	0.073

固体物质的 σ 较难测定，从发表的数据来看也很不一致。一般来说，氧化物的 σ 在 $0.1 \sim 1\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间，金属在 $1 \sim 2\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间。

b. 晶格能、熔点、容积与 σ 的关系 对于价键类型相同的物质， σ 的大小取决于质点间的作用力。反映质点间作用力强弱的物理属性很多，最基本的属性有晶格能、熔点和摩尔体积。因此，这些物性与 σ 之间有着内在联系。对于这种内在联系，已总结出一些规律。如，晶格能越大， σ 越大；熔点越高， σ 越大； V_m 越小， σ 越大等。

(2) 组成变化的影响

当液体中溶有杂质后，质点间作用力将发生变化， σ 也要变化。关于杂质对液体 σ 的影响，一般是这样解释的，如果杂质与液体分子间作用力小于液体分子间的作用力，杂质将被排挤到液体表面层中去，这时杂质在表面层的浓度大于在液体内的浓度，从而使液体的 σ 下降。反之，就会使液体的 σ 上升。

溶质元素对液态金属表面张力的影响分两大类。使表面张力降低的溶质元素叫表面活性元素，“活性”之意为表面浓度大于内部浓度，如钢液和铸铁液中的 S 即为表面活性元素，也称正吸附元素。提高表面张力的元素叫非表面活性元素，其表面的含量少于内部含量，称负吸附元素。图 2-4~图 2-6 为各种溶质元素对 Al、Mg 和铸铁液表面张力的影响。

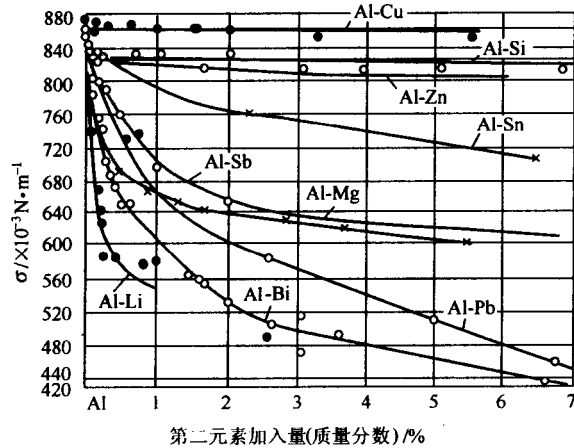


图 2-4 Al 中加入第二组元后表面张力的变化

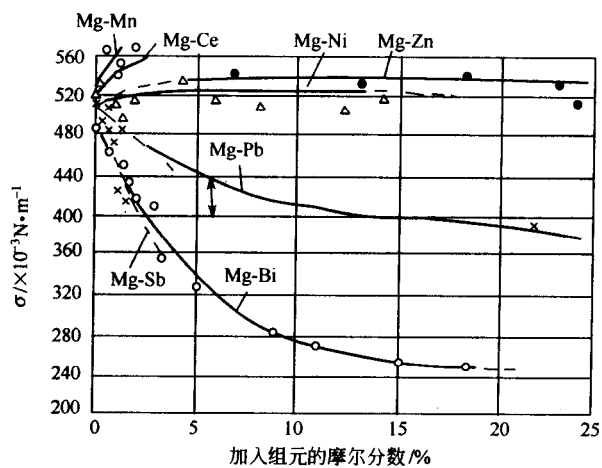


图 2-5 Mg 中加入第二组元后表面张力的变化

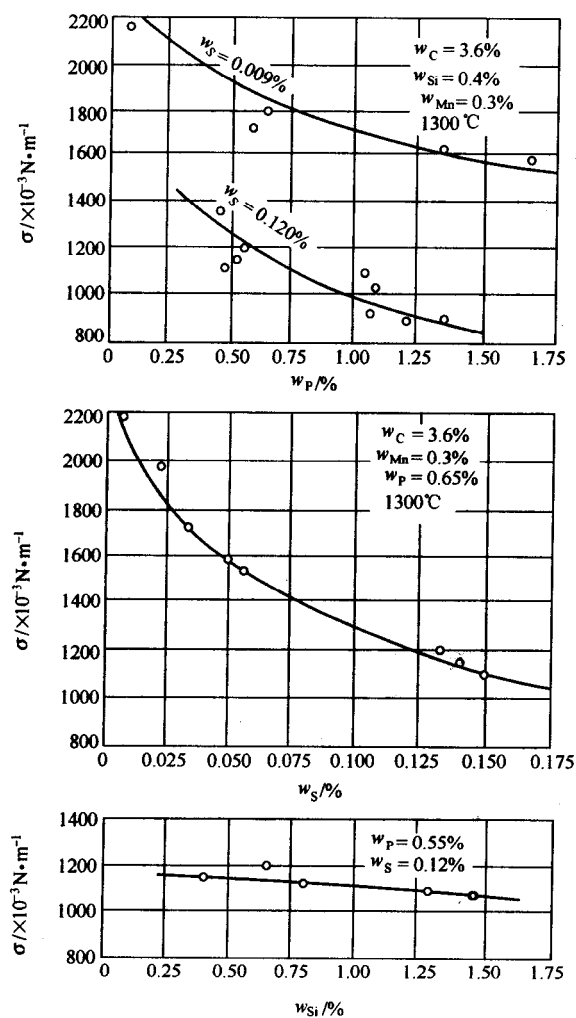


图 2-6 铸铁中 P、S、Si 含量分别对表面张力的影响

(3) 温度的影响

大多数金属和合金,如 Al、Mg、Zn 等,其表面张力随着温度的升高而降低。因温度升高而使液体质点间的结合力减弱所致。但对于铸铁、碳钢、铜及其合金则相反,即温度升高表面张力反而增加,其原因尚不清楚。

2.2.3 表面张力的测定方法

表面张力的测定方法有很多,如毛细管上升法、悬滴法、静滴法、滴体积法(滴重法)、气泡最大压力法、旋滴法。此外还有吊环法、吊片法等。下面简要介绍毛细管上升法、悬滴法和气泡最大压力法。静滴法在第 3 章的接触角测定中介绍。

2.2.3.1 毛细管上升法

毛细管上升法(capillary rise method)是现有测定表面张力的方法中研究最早,在理论和实验上都比较成熟的方法。

实验时将干净的玻璃毛细管垂直插入液体,若液体能润湿毛细管,则因表面张力的作用,液体沿毛细管上升。当上升的力($2\pi r\sigma\cos\theta$)被上升的液体的反向力($\pi r^2\Delta\rho gh$)所平衡时,在上升至高度 h 时停止上升(见图 2-7),于是

$$2\pi r\sigma\cos\theta = \pi r^2\Delta\rho gh$$
$$\sigma = \frac{\Delta\rho gh r}{2\cos\theta} \quad (2-3)$$

即

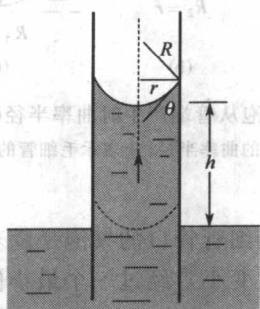


图 2-7 液体在毛细管中的上升

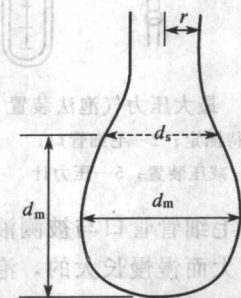


图 2-8 液体悬滴示意图

在液体对毛细管壁润湿性好,接触角 $\theta=0^\circ$ 时, $\cos 0^\circ=1$, 有

$$\sigma = \frac{\Delta\rho gh r}{2} \quad (2-4)$$

式中, $\Delta\rho$ 表示气液两相的密度差; r 为毛细管半径; σ 为表面张力; g 为重力加速度; θ 为接触角。

精确测定时,应对弯月形部分加以校正。若毛细管很细,弯月面近于半球形,表面张力 σ 可按式 (2-5) 计算。

$$\sigma = \frac{1}{2} r \left(h + \frac{r}{3} \right) \Delta\rho g \quad (2-5)$$

采用此法最重要的是要保证接触角是零度。为了检验接触角是否是零度,在实验时,改变容器中液体的量,或上下移动容器,使弯月面上升和下降,然后观察平衡位置是否改变。若平衡位置不变,则 $\theta=0^\circ$, 否则 $\theta\neq 0^\circ$ 。这是因为 $\theta\neq 0^\circ$ 时,前进接触角和后退接触角(见第 3 章)不同。

本方法对于高温金属液应用较少,因为难以保证接触角是零度,导致误差较大。