

高等工科院校无损检测专业规划教材

# 渗透检测

SHENTOU JIANCE

金信鸿 张小海 高春法◎主编

 机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS



赠电子课件

高等工科院校无损检测专业规划教材

# 渗 透 检 测

主 编 金信鸿 张小海 高春法  
参 编 王广坤 程春水 吴 伟  
主 审 任吉林



机械工业出版社

本书是针对高等工科院校无损检测专业渗透检测技术课程的需要而编写的。全书共由八章构成,包括绪论、渗透检测的物理化学基础、渗透检测剂、渗透检测设备与器材、渗透检测工艺、痕迹显示的解释与评定、渗透检测应用以及渗透检测的质量管理。本书注重理论与实际应用的结合,并考虑了教学与资格考核的多层面需要,同时对近年来渗透检测新技术、新材料的应用也进行了介绍,内容丰富,层次清晰。

本书可作为本科及大专院校无损检测专业及相关专业的教材,也可供从事无损检测研究及工程应用的技术人员参考。

本书配有电子课件,凡使用本书作为教材的教师可登录机械工业出版社教材服务网 [www.cmpedu.com](http://www.cmpedu.com) 注册后下载。咨询邮箱: [cmpgaozhi@sina.com](mailto:cmpgaozhi@sina.com)。咨询电话: 010-88379375。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

渗透检测/金信鸿, 张小海, 高春法主编. —北京:  
机械工业出版社, 2014. 10  
高等工科院校无损检测专业规划教材  
ISBN 978-7-111-47053-3

I. ①渗… II. ①金…②张…③高… III. ①渗透检  
验-高等学校-教材 IV. ①TG115.28

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 195683 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: 王海峰 责任编辑: 薛 礼  
版式设计: 霍永明 责任校对: 胡艳萍  
封面设计: 马精明 责任印制: 刘 岚  
北京京丰印刷厂印刷  
2014 年 10 月第 1 版 · 第 1 次印刷  
184mm × 260mm · 13.75 印张 · 326 千字  
0 001—3 000 册  
标准书号: ISBN 978-7-111-47053-3  
定价: 28.00 元



凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

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

# 序

无损检测是一门综合性科学（边缘科学），它利用声、光、热、电、磁和射线等与物质的相互作用，在不损伤被检对象使用性能的前提下，探测其内部或表面的各种宏观缺陷，并判断缺陷位置、大小、形状和性质。无损检测的研究领域涉及物理学、材料学、力学、电子学、计算机、声学、自动控制 and 可靠性理论等多门学科。随着现代工业和科学技术的发展，该技术已在越来越多的行业得到了广泛的应用，其水平高低已在很大程度上反映了一个国家的工业和科技发展水平。

随着对无损检测技术人员在知识结构、理论基础、工程实践能力方面提出更高和更广的要求，对无损检测技术人才的培养也提出了不少新的和特殊的要求。南昌航空大学是我国最早创办无损检测本科专业的高等学校，30年来，已为我国航空、航天、石油、化工、核工业、电力、机械等行业输送了大批无损检测专业技术人才，有力地促进了我国无损检测事业的进步和发展，也为我国无损检测教育事业的发展作出了突出贡献，在国内无损检测界享有很高的声誉。

南昌航空大学在无损检测人才培养过程中，始终关注专业教材的建设，不仅编写了一套校内教学讲义，还先后由航空工业出版社、机械工业出版社正式出版发行了《射线检测工艺学》、《电磁无损检测》、《激光全息无损检测》、《无损检测技术》等教材，推动了我国的无损检测高等教育工作。2007年，南昌航空大学无损检测专业通过了教育部评审，批准为国家特色专业建设点。在国家特色专业建设中，他们继续把编写出版无损检测高等教育系列教材作为主要的建设任务之一。这次由机械工业出版社出版的这套教材，就是他们在原教材的基础上，结合多年来教学改革的经验体会，融入近年来无损检测技术发展成果重新编写改版的新教材。

这套教材对无损检测常规方法和几种非常规方法进行了系统介绍，不仅突出了各种检测方法的基本理论体系、方法工艺和检测技术这一架构，还对该领域的最新研究成果及应用前景作了系统介绍和分析，它既可作为无损检测高等教育的本科生教材，也可作为以无损检测为研究方向的硕士和博士研究生的参考教材，对从事无损检测专业的工程技术人员也必然会有重要参考价值。相信这套教材的出版一定会为促进我国无损检测高等教育事业和推动我国无损检测技术的发展发挥重大作用。

中国无损检测学会理事长

2011年11月

# 丛书序言

无损检测是一门涉及多学科的综合技术，其特点是在不破坏构件材质和使用性能的条件下，运用现代测试技术来确定被检测对象的特征及缺陷，以评价构件的使用性能。随着现代工业和科学技术的发展，无损检测技术正日益受到人们的重视，不仅它在产品质量控制中所起的不可替代的作用已为众多科技人员所认同，而且对从事无损检测技术的专业及相关人员提出了相应的要求。本套教材正是为了满足各方面人士对无损检测技术学习和参考的需要，促进无损检测技术的进一步发展，根据高等工科院校专业课程教学基本要求，结合南昌航空大学无损检测专业 30 年来的教学经验，在不断探索教学改革的基础上编写的。

南昌航空大学无损检测专业是 1984 年经原国家教委批准在国内率先创办的本科专业，经过近 30 年的建设与发展，随着本科专业名称的多次调整，南昌航空大学无损检测专业归类为“测控技术与仪器”专业。但学校始终坚持以无损检测为特色，始终坚持把“培养具有扎实理论基础和较强工程实践能力的高级无损检测技术专业人才”作为专业的培养目标。经过多年努力，把“测控技术与仪器”（即原无损检测）专业建设成为国家级特色专业。并且，在专业教学中，在全国无损检测学会的支持下，经过多年的艰苦努力，编写了国内首套无损检测专业教材。这套教材曾被国内多所高等院校同类及相近专业采用，其中，《射线检测工艺学》和《电磁无损检测》等还由航空工业出版社正式出版。近年来，在国家特色专业建设过程中，为了紧跟无损检测技术进步对人才培养提出的新要求，我们按照新的教学计划对教材进行了重新规划和编写。本套教材不仅汇集了当前无损检测技术的最新成果，有一定的深度和广度，注重理论联系实际，而且更加注意教材的系统性与可读性，以满足各层次读者的需要。

本套教材共 10 册，包括《超声检测》、《射线检测》、《磁粉检测》、《涡流检测》、《渗透检测》、《声发射检测》、《激光全息与电子散斑检测》、《质量控制》、《无损检测专业英语》、《无损检测技能训练教程》。

由于无损检测技术涉及的基础学科知识和工业应用领域十分广泛，而且，新材料、新工艺的出现，以及信息、电子、计算机等新技术在无损检测中的应用十分迅速，很难在教材编写中得到及时反映，因此所编教材难免会有疏漏和不足之处，恳请读者批评指正。

本套教材在编写过程中参考了国内外同类教学和培训教材，得到了国内诸多同行专家教授的指导和支持，在此一并致谢！愿本套教材能为提高及促进无损检测专业的发展起到积极的推动作用。

无损检测专业教材编写组

2011 年 10 月

# 前 言

无损检测技术广泛应用于航空、航天、电力、压力容器、石油、化工、机械、电子、交通、冶金、核工业、兵器和船舶等工业部门。产品的设计、研制及使用各阶段离不开产品质量的检验，无损检测在国民经济建设中为保证工程和产品质量发挥着越来越关键的作用，相关行业对无损检测人才的需求越来越多。

渗透检测是无损检测专业必修的五大专业基础课之一。本书是在南昌航空大学无损检测专业使用多年的渗透检测课程讲义的基础上整理、充实、增新和提高而成的。本书较详细地介绍了渗透检测的基础理论，较全面地介绍了渗透检测的检测剂、设备与器材、工艺、方法和应用，以及渗透检测的新技术与新工艺。本书结构清晰，内容全面、系统。

本书内容包括绪论、渗透检测的物理化学基础、渗透检测剂、渗透检测设备与器材、渗透检测工艺、痕迹显示的解释与评定、渗透检测应用、渗透检测的质量管理。

本书由金信鸿、张小海、高春法担任主编。第1、2、3、7章由金信鸿、张小海编写；第4章由金信鸿、高春法编写；第5、6章由王广坤、金信鸿、程春水编写；第8章由张小海、吴伟撰写。本书由任吉林教授担任主审。在本书的编写过程中，中国航空工业集团公司西安航空动力股份有限公司无损检测中心研究员王婵，北京市特种设备检测中心管道研究室主任、高级工程师李宏雷，北京市丰台区特种设备检测所无损检测室主任、高级工程师陈玉平为本书的编写提供了大量的资料；本书还得到了机械工业出版社有关编辑的大力支持和指导，在此一并表示衷心的感谢。本书的出版资金由南昌航空大学教材建设基金提供。

本本书的编写过程中参考和引用的主要书籍和文献分别列于文后，编者谨对这些书籍与文献的作者表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中疏漏、不妥和错误之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

编 者

# 目 录

序	1
丛书序言	1
前言	1
第1章 绪论	1
1.1 渗透检测技术的发展	1
1.2 渗透检测的特点	2
复习题	3
第2章 渗透检测的物理化学基础	4
2.1 分子运动论	4
2.2 液体表面张力和表面自由能	6
2.3 润湿现象	12
2.4 弯曲液面下的附加压强与液体毛细现象	18
2.5 吸附现象	25
2.6 溶解现象	29
2.7 表面活性和表面活性剂	30
2.8 渗透检测中的光学基础	48
复习题	62
第3章 渗透检测剂	64
3.1 渗透剂	64
3.2 清洗剂	82
3.3 乳化剂	83
3.4 显像剂	86
3.5 渗透检测剂系统	90
3.6 渗透剂的配制方法	91
3.7 国内外部分渗透检测剂性能介绍	92
复习题	95
第4章 渗透检测设备与器材	96
4.1 渗透检测设备	96
4.2 渗透检测的辅助器材	101
4.3 光照条件(检测场地)	105
4.4 试块	106
4.5 渗透检测设备、仪器和标准试块的质量控制	111
复习题	112
第5章 渗透检测工艺	113

5.1 渗透检测方法的分类 .....	113
5.2 渗透检测的基本步骤 .....	114
5.3 典型的渗透检测方法 .....	127
5.4 特殊的渗透检测方法 .....	133
5.5 渗透检测方法的选择 .....	136
复习题 .....	137
<b>第6章 痕迹显示的解释和评定</b> .....	<b>139</b>
6.1 缺陷的基本知识 .....	139
6.2 痕迹显示的分类 .....	145
6.3 缺陷显示的分类 .....	147
6.4 渗透检测常见缺陷的显示特征 .....	149
6.5 质量评定 .....	154
6.6 缺陷的记录 .....	156
复习题 .....	157
<b>第7章 渗透检测应用</b> .....	<b>158</b>
7.1 焊接件渗透检测 .....	158
7.2 铸件渗透检测 .....	160
7.3 锻件渗透检测 .....	162
7.4 机加工件渗透检测 .....	164
7.5 在役试件渗透检测 .....	165
7.6 非金属件渗透检测 .....	166
复习题 .....	166
<b>第8章 渗透检测的质量管理</b> .....	<b>167</b>
8.1 质量管理体系认证 .....	167
8.2 计量认证体系 .....	169
8.3 渗透检测的人员资格鉴定 .....	172
8.4 渗透检测的设备器材管理 .....	175
8.5 渗透检测耗材的管理 .....	177
8.6 渗透检测环境与安全防护管理 .....	180
8.7 渗透检测文件管理 .....	180
8.8 渗透检测工艺管理 .....	185
8.9 渗透检测记录及归档 .....	186
复习题 .....	188
<b>附录</b> .....	<b>189</b>
附录 A 正交试验法与正交表 .....	189
附录 B 渗透检测缺陷显示图例 .....	202
<b>参考文献</b> .....	<b>209</b>



# 第1章 绪论

## 1.1 渗透检测技术的发展

渗透检测是一种基于液体毛细作用原理，用于检测和评价工程材料、零部件和产品表面开口缺陷的一种无损检测方法。工业无损检测的方法很多，渗透检测与射线检测、超声检测、磁粉检测、涡流检测并称为五种常规的无损检测方法。

渗透检测的原理是：首先在被检试件（或材料）表面上施涂一层含有荧光染料或着色染料的液体（称为渗透剂），由于这类液体渗透力较强，对微细孔隙具有渗透作用，渗透剂就渗入到表面开口的缺陷中去；然后用水或溶剂清洗试件（或材料）表面上多余的渗透剂，再用吸附介质（称为显像剂）喷或涂于被检试件表面，缺陷中的渗透剂在毛细作用下重新被吸附到试件表面上来，形成放大的缺陷显示。在黑光灯（荧光渗透检测法）或在白光（着色渗透检测法）下观察缺陷显示，从而探测出缺陷的形貌及分布状态。

早在19世纪初，人们就利用试件表面的铁锈位置、形状和分布来确定钢板上裂纹的位置。因为如果在室外存放的钢板表面有裂纹，水分就会渗入裂纹而形成氧化物，使裂纹处的铁锈比邻近区域要多。

19世纪末期，人们把煤油和重油的混合液施加于被检试件表面上，几分钟后再擦去表面上的油，并在表面上涂上一层酒精-白粉悬浮液，酒精挥发后剩下了一层白粉，如果试件上有表面开口缺陷，缺陷中的油将被吸附到白色的涂层上，形成可见的黑色痕迹，这就是最早的着色渗透检测方法——“油-白”法。通过“油-白”法能有效地检测出材料的表面裂纹、疏松、气孔等缺陷，保证了产品的质量，当时主要用于检测机车零件，如杆、轴、曲柄等，是最早应用的渗透检测方法。

在20世纪30年代，磁粉检测广泛用于检测钢和铁磁性材料的部件。由于磁粉检测可检测出铁磁性材料表面和近表面的缺陷，即便被污染物堵塞或覆盖的缺陷也能检测出来，另外磁粉检测缺陷重复性好，工作效率高，20世纪20年代至30年代中期，“油-白”法逐渐被磁粉检测所替代。20世纪30年代中期以后，随着航空工业的发展，铝合金及其他许多不能被磁化的有色金属和非铁磁性材料大量应用于飞机构件，对检测技术提出了更高的要求，需要一种比“油-白”法更加可靠的检测手段用于检测非铁磁性材料。

20世纪40年代初期，以美国人斯威策（Robert Switzer）为代表的工程技术人员对渗透剂进行了大量的试验研究，他们把有色染料加到渗透剂中，增加了裂纹显示的颜色对比度。1941年，斯威策把荧光染料加到渗透剂中，利用显像粉显像，并在黑光灯下检测缺陷，显著地提高了检测灵敏度，使液体渗透检测进入了一个崭新的阶段。

20世纪60年代至70年代，国外成功研制出高灵敏度、基本无毒害的荧光渗透剂和着色渗透剂，并逐渐形成多个具有不同灵敏度等级的渗透检测剂系统。同时也研制了一些特殊应用的渗透材料，如闪烁荧光渗透检测材料，能与液氧相容的水基渗透剂，适合于镍基合金

渗透检测的低硫、钠含量的新型渗透剂以及适合于钛合金和奥氏体不锈钢渗透检测的低氟、氯等杂质元素含量的新型渗透剂。

我国的渗透检测技术起步于20世纪50年代,基本沿用前苏联工业应用的主导渗透检测材料。荧光渗透剂是煤油加航空滑油;着色渗透剂染料为苏丹IV,基本溶剂是苯。至20世纪60年代中期,航空工业领域采用荧光黄作染料的荧光渗透检测。20世纪70年代以后,我国自行研制出荧光染料YJP-15,出现自乳化型和后乳化型荧光渗透剂的生产。

1982年,国内首次开办渗透检测专业Ⅱ级人员培训班,结束了检测人员无证操作的历史。随着改革开放的深入开展,通过引进吸收和再创新,我国的渗透检测技术获得了快速发展,迅速缩短了与先进国家间的差距。开发出渗透检测静电喷涂技术与设备,提高了工艺质量和可靠性,节约了检测材料。此外,我国还研制出各种试片(块)、黑光灯、黑光辐照度计和白光照度计等大量辅助器材,确保渗透检测过程的质量。

2000年以来,随着数字化技术的发展,渗透检测技术开始进入半自动/自动化和图像化时代。随着数字化技术的发展和我国经济实力的提高,检测人员的劳动条件和环境保护受到重视,半自动/自动化检测技术、检测废水处理技术的研究得到广泛开展,成功开发大量半自动渗透检测线和废水处理设备,并获得广泛应用。

渗透检测能快速、经济和可靠地检出裂纹、疏松、折叠等人眼无法直接观察到的表面开口缺陷。渗透检测应用于金属原材料生产、船舶、汽车、电力和燃气设备、航空航天以及核动力等现代工业的各个领域。渗透检测对于控制和改进生产工艺和产品的质量,保证材料、零部件、产品的可靠性和生产过程的安全性,以及提高劳动生产率等都起着关键性的作用。随着工业的发展,先进的材料和方法不断出现,渗透检测材料在安全性、环保上要求更加严格。特别在航空、航天、兵器、造船、原子能工业上,铝合金、镁合金、钛合金、高温合金、玻璃钢及塑料试件等非磁性材料的应用越来越广泛,使得渗透检测在产品无损检测中的比例大大提高。

当前渗透检测面临的主要任务是研究新的工艺方法、构造新的检测系统、开拓更广泛的应用领域。渗透检测需进一步研究的问题有以下几个方面:

- 1) 进一步提高检测灵敏度及检测的可靠性。
- 2) 加强渗透检测材料的研究,开发新的检测工艺。
- 3) 加强边缘学科的研究工作,促进渗透检测技术的发展。如人的视觉特性、断裂力学等的研究有所突破,将对渗透检测技术的发展有极大的促进作用。
- 4) 加强理论研究,逐步形成渗透检测技术自身的理论体系。

检测技术的标准化问题及统一的规范也是当前亟待解决的问题。

## 1.2 渗透检测的特点

渗透检测是用于检测非多孔性金属和非金属试件(半成品、成品和使用过的试件)表面开口缺陷的一种无损检测方法,是一种把缺陷图像扩大,以目视观察找出缺陷的方法。渗透检测可用于检验各种类型的裂纹、折叠、气孔、疏松、冷隔及其他表面开口的缺陷,可检测各种金属材料和非金属材料,如铝合金、镁合金、钛合金、钢铁材料(包括奥氏体不锈钢)、塑料、陶瓷及玻璃制品;可检测铸件、锻件、焊接件、机械加工件及非金属制件等试

件。液体渗透检测与其他几种无损检测方法相比，有如下明显的特点：

1) 缺陷显示直观，检测灵敏度高（最高灵敏度可达 $0.1\mu\text{m}$ ）。能够有效地检测出各种表面裂纹、疏松、气孔、折叠、冷隔、夹渣和氧化斑痕等缺陷。

2) 检测所需设备简单，检测的速度快，操作比较简便，对大批、大量试件易于实现自动检测。

3) 便携式渗透检测设备不受场地、条件的限制，在现场、野外和无水无电的情况下仍然可以进行检测。

4) 工作原理简明易懂，操作简单，检测人员经过较短时间的培训和实践就可以独立地进行操作。

5) 基本不受被检试件几何形状、尺寸大小、化学成分和内部组织结构的限制，渗透检测一次操作可同时检测出试件表面开口的各个方向、各种形状的缺陷。

渗透检测也有如下不足之处：

1) 渗透检测是利用渗透剂渗入试件表面缝隙的方法来显示缺陷的，故只能检查表面开口缺陷，不能显示缺陷的深度及缺陷内部的形状和大小。

2) 无法或难以检查多孔的材料，对于表面过于粗糙、结构疏松的粉末冶金试件或其他多孔材料，也不宜采用此法。因为渗透液会进入细孔，而每个小孔都会像缺陷一样显示出来，以致真缺陷难以判断。表面粗糙时，也会使试件表面的本底颜色或荧光底色增大，以致掩盖了细小的、分散的缺陷。

3) 影响渗透检测灵敏度的因素较多，难以定量地控制检验操作程序。同时也受到检测人员的经验、认真程度和视力敏锐程度的影响。

4) 检查缺陷的重复性差。对于某些缺陷的检查，还有不少困难。

5) 荧光检测时，需要配备黑光灯和暗室，在没有电力和暗室的环境无法工作。

尽管渗透检测还存在不足之处，但仍是有效的无损检测方法之一。在工业生产中，尤其在航空工业中发挥着重要作用。随着现代化工业的发展，渗透检测越来越引起广泛的重视，并在不断地发展和提高。

## 复 习 题

1-1 简述渗透检测的原理。

1-2 简述渗透检测的优点和局限性。

1-3 简述渗透检测的适用范围。

## 第2章 渗透检测的物理化学基础

自然界中的物质具有三种状态：固态、液态和气态。在研究它们彼此之间的相互关系时，一般把它们看作是不同的相之间的相互作用。所谓的“相”是指体系中物理性质和化学性质完全均匀的部分，它也是物质的一种聚集状态。不同相共存时，相与相之间的分界面称为界面。一般将两个凝聚相〔液-液（不互溶）、液-固、固-固〕间的边界区域称为界面。凝聚相与气相（液-气、固-气）间的边界区域称为表面。在界面上的物质因为具有与体相不同的结构和性质，从而产生的物理和化学现象称为界面现象。液体与气体和固体相互接触时都有一界面，处于界面的分子同时受到同种分子以及气体或固体分子的作用力，表现出表面张力、润湿现象、毛细现象和吸附现象等一系列表面现象，这些现象的产生可以从分子运动论的角度来论述。

### 2.1 分子运动论

#### 1. 物质的组成

自然界中的各种物质都是由大量分子组成的。物理中所说的分子指的是做热运动时遵从相同规律的微粒，包括组成物质的原子、离子或分子。组成物质的分子是很小的，近似地可以把分子看成球形，采用物理实验的方法（如油膜法）可以测得分子的直径约为 $10^{-10}$ m数量级。分子不但用肉眼不能直接看到，就是用光学显微镜也看不到。用具有放大几亿倍功能的扫描隧道显微镜可以拍摄石墨表面原子的排布图（图2-1），图中的每个亮斑都是一个碳原子。



图2-1 石墨表面原子的排布图

通常把含有 $6.02 \times 10^{23}$ 个微粒的集体作为一个单位，称为摩尔，用来衡量物质微观粒子的多少，它是表示物质的量的单位，简称为摩，单位符号是 mol。当物质的质量以 g 为单位时，摩尔质量的单位为 g/mol，在数值上等于该物质的相对原子质量或相对分子质量。例如，1mol 氢气的质量是 2.016g，含有 $6.02 \times 10^{23}$ 个氢分子，一个氢分子的质量大约为 $3.35 \times 10^{-24}$ g；1mol 水的质量是 18g，含有 $6.02 \times 10^{23}$ 个水分子，一个水分子的质量大约为 $2.99 \times 10^{-23}$ g，而一滴水约含有 $1.6 \times 10^{21}$ 个水分子。

#### 2. 分子的运动

布朗运动和扩散运动表明组成物质的分子在不停地运动，与外界的扰动无关。布朗运动研究的小颗粒是由成千上万个分子组成的宏观物体，小颗粒的无规则运动是受到液体分子无规则撞击的结果，也就间接地证明了液体分子的运动是无规则的。布朗运动产生的原因有两方面，一方面是因为分子无时无刻不受到来自其他分子的场力作用，而这些力的合力并不为零，并且无时无刻不在改变方向，所以就会作无规则运动；另一方面，分子是由原子组成

的, 原子是由带正电的核和围绕原子核运动的带负电的电子组成的, 微观体系中没有任何物质是静止的, 物质内部分子间存在的相互作用力使其不断地运动。

不同的物质在相互接触时, 彼此进入对方的现象称为扩散。固体、液体和气体之间都能产生扩散现象。扩散现象也是物体的分子作无规则运动的结果。

分子的运动跟温度有关, 这种无规则的运动称为分子的热运动。温度越高, 分子运动得越快, 热运动也就越剧烈。

### 3. 分子间作用力

分子间作用力指存在于分子与分子之间或高分子化合物中分子内官能团之间的作用力, 简称分子间力。分子间力包括范德华力(又称分子作用力)、氢键和属于分子间力的其他非共价键。分子间力实质上是一种电性的吸引力, 实际呈现静电或电磁性质, 这是原子结构带正电的原子核和带负电的轨道电子云所产生的。正负电荷总值相等, 所以整个分子呈电中性。若分子正负电荷的重心重合, 称其为非极性分子, 例如  $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6$  等; 若分子正负电荷的重心不重合, 称其为极性分子, 例如  $\text{HCl}$ 、 $\text{ROH}$  等。

分子间同时存在引力和斥力, 通常所说的分子间力是指引力和斥力的合力。当两个分子比较接近时, 主要表现为引力, 这种力主要来源于一个分子被另一个分子随时间迅速变化的永久偶极矩所极化而引起的相互作用; 当两个分子非常接近时, 则斥力成为主要作用的力, 这是由于各分子的外层电子云开始重叠而产生排斥作用。范德华力起因于分子之间的作用力, 主要来源于三种不同的效应:

(1) 定向作用力(静电力) 定向作用力主要发生在极性分子(离子)之间, 是由极性分子的永久偶极矩相互作用引起的。

若两个极性分子具有永久偶极矩  $\mu$ , 单位为  $\text{C} \cdot \text{m}$ , 由经典静电学求得两个极性分子间相互作用的平均势能  $E_K$ :

$$E_K = -\frac{2\mu^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6} \quad (2-1)$$

式中  $r$ ——分子间距离, 单位为  $\text{m}$ ;

$\epsilon_0$ ——真空介电常数,  $\epsilon_0 = 8.854188 \times 10^{-12} \text{F} \cdot \text{m}^{-1}$ ;

$T$ ——温度, 单位为  $\text{K}$ ;

$k$ ——玻尔兹曼常数,  $k = 1.3806505 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(2) 诱导作用力 诱导作用力主要发生在极性分子与非极性分子之间, 指在极性分子作用下, 非极性分子被极化诱导出一个暂时的偶极矩, 随后与原来的极性分子产生的定向作用力。

由经典静电学求得诱导作用能  $E_D$ :

$$E_D = -\frac{2\mu^2\chi}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2-2)$$

式中  $\chi$ ——极化率, 单位为  $\text{C} \cdot \text{m}^2/\text{V}$ 。

(3) 分散作用力(色散力) 分散作用力主要发生在非极性分子之间。电子在绕核运动的某一瞬间, 在空间各个位置上, 电子的分布并非严格相同, 将呈现出瞬间性周期变化的偶极矩, 伴随这种周期变化的偶极矩有同步的(同频率的)电场, 它使邻近的分子极化, 邻

近分子的极化反过来又使瞬变偶极矩的变化幅度增加。色散力就是在这样的反复作用下产生的。

应用量子力学微扰理论可以近似地求出分散作用能  $E_L$ ：

$$E_L = \frac{3\chi^2 I}{4(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (2-3)$$

式中  $I$ ——分子的电离能，单位为 kJ/mol。

分子间力  $F$  与分子间距离  $r$  的关系可用下式近似表示：

$$F = \frac{c_1}{r^m} - \frac{c_2}{r^n} \quad (2-4)$$

式中  $c_1$ 、 $c_2$ ——两个大于零的比例系数；

$m$ ——介于 9~15 之间的数；

$n$ ——介于 4~7 之间的数。

式 2-4 中第一项为正，表示斥力；第二项为负，表示引力。由于  $m$ 、 $n$  都较大，所以分子间力随分子间距离的增加而急剧减小，故称为短程力。

分子间距离的大小决定了分子间力的性质。分子间的平衡距离  $r_0$  的数量级约为  $10^{-10}$  m。当两个分子间的距离  $r = r_0$  时，分子间的作用力为零；当两个分子间的距离大于  $r_0$  而在  $10^{-10} \sim 10^{-9}$  m 时，分子间力表现为引力；而当分子间的距离大于  $10^{-9}$  m 时，引力很快趋于零。分子间力与分子间距离的关系如图 2-2 所示。

气体、液体和固体是物质的三种不同的聚集状态，这三种状态的基本差别在于分子间的距离和相互作用力大小的不同。固体的分子间距离最小，分子间力较强，分子只能在固定的平衡位置上振动，因此我们可以从宏观上看到固体具有一定的形状和体积，且不易被压缩。气体的分子间距离最大，分子间力最弱，分子能够进行平动、转动和振动，其无规则运动程度最大，所以从宏观上看，气体可以无限制地膨胀，均匀地充满任意形状的容器，而气体本身则没有具体的形状，且易被压缩。液体的分子间距离介于气体和固体之间，其分子间力与固体分子间力比较小得多，而与气体分子间力比较又要大一些，因此，液体分子没有平衡位置，它们可以进行平动和转动，所以液体在宏观上具有一定的体积和流动性，其形状随容器的形状而定，难以压缩。

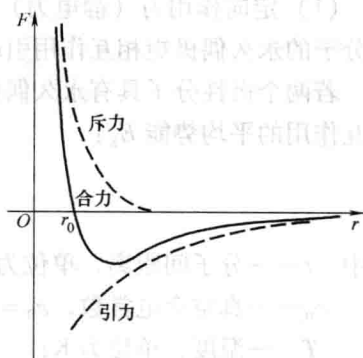


图 2-2 分子间力与分子间距离的关系 ( $F$  为分子作用力)

## 2.2 液体表面张力和表面自由能

### 2.2.1 液体表面张力

#### 1. 液体表面张力的定义

液体表面如张紧的薄膜，有收缩至面积最小的趋势，如荷叶上的小水滴收缩成球形，玻

玻璃上的水银小滴收缩成球形，缝衣针可以轻轻地放在水面上而不下沉等，这些现象都说明液体表面有张力存在。这种存在于液体表面使液体表面收缩的力称为液体的表面张力。

图 2-3 所示为表面张力示意图，在图中用金属丝或细玻璃棒弯成方框，使其可以自由移动，让液体在框中形成一层液膜，其中 AB 边为活动边，长为  $L$ 。为保持表面平衡不收缩，就必须在 AB 边上施加一个与液面相切的力  $F_1$  于液膜上。可以想象在达到平衡时必然存在一个与  $F_1$  大小相等、方向相反的力，这个力来自液体本身，是液体固有的，即表面张力  $f$ 。而且薄膜边界的长度

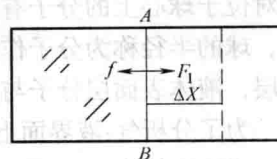


图 2-3 表面张力示意图

$L$  越大，表面张力就越大。换言之，只有施加一定的外力  $F_1$ ，才能使液膜稳定存在。由于液膜有厚度，分前、后两个表面，因此边缘的总长度为  $2L$ 。当达到平衡时，则有

$$F_1 = f = 2\alpha L \quad (2-5)$$

式中  $f$ ——表面张力，单位为 N；

$L$ ——活动边 AB 的长度，单位为 m；

$\alpha$ ——表面张力系数，单位为 N/m。

由式 (2-5) 可得

$$\alpha = \frac{F_1}{2L} \quad (2-6)$$

从图 2-3 可以看到，液膜扩大时，表面积变大；液膜收缩时，表面积变小，这意味着表面上的分子被拉入液体内部。液膜收缩时，力的方向总是与液面平行（相切）的，因此，从力学角度看，表面张力是在液体（或固体）表面上垂直于任意单位长度且与表面相切的收缩力。表面张力系数  $\alpha$  在数值上等于沿液体表面作用在分界线单位长度上的表面张力，通常以 N/m 或 mN/m 为单位，两者换算关系为。

$$1\text{N/m} = 10^3\text{mN/m}$$

一般液体的表面张力系数约为  $40 \times 10^{-3}\text{N/m}$ 。液体能否润湿固体，与其表面张力有关。表面张力系数小的 ( $30 \times 10^{-3}\text{N/m}$  左右)，几乎能润湿一切固体；水的表面张力系数较大，它只能润湿某些固体；汞的表面张力系数更大，则仅能润湿某些金属。表面张力系数是表征表面张力大小的物理量，是讨论液体表面现象、了解液体性质的重要物理参量。它与温度、压强、密度、纯度、气相或液相组成以及液体种类等有关，通常，密度小、容易蒸发的液体其表面张力系数较小。如液氢、液氦的表面张力系数很小，汞则很大。

一些常见液体的表面张力系数见表 2-1。

表 2-1 常见液体的表面张力系数 (20℃)

液体名称	表面张力系数/ (mN/m)	液体名称	表面张力系数/ (mN/m)
水	72.8	丙酮	23.7
苯	28.9	苯乙酮	39.8
甲苯	28.5	乙醚	17.0
甲醇	22.5	乙醇	22.4
硝基苯	43.9	汞	486.5
油酸	32.5	煤油	23.0
松节油	28.8	乙酸乙酯	27.9
水杨酸甲酯	48.0	苯杨酸甲酯	41.5
四氯乙烯	35.7	甘油	65.0
丙酸	26.7	醋酸	27.6

## 2. 液体表面张力的产生

(1) 液体表面层分子 如果以  $10^{-9}\text{m}$  为半径作一球面, 显然只有在这个球面内的分子才对位于球心上的分子有作用力。分子作用球是指分子引力作用范围是半径为  $10^{-9}\text{m}$  的球形, 球的半径称为分子作用半径。液体表面下厚度等于分子作用半径的一层液体称为液体表面层, 液体表面层分子与内部分子周围的环境不同。

为了分析气-液界面上分子的受力情况, 假设液体中有分子 A 与分子 B, 如图 2-4 所示, 由于分子 B 处于液体内部, 必须考虑四周液体分子对于分子 B 的作用。但是由于分子间力随距离增大而减小得很快, 实际上只需考虑那些相近的分子作用就够了。由于液体的密度远大于气体的密度, 因此液-液分子的分子间力远大于气-液分子的分子间力, 这使液体

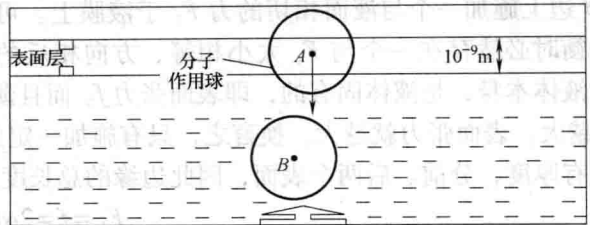


图 2-4 液体表面层分子  
与液体内部分子受力情况

体表面层分子的受力情况不同于液体内部分子。在液体内部, 落在分子 B 的分子作用球内的其他分子数目很大, 这些分子对分子 B 的作用力方向各不相同, 但大小相等, 液体内部某一分子所受其他分子作用力的合力就等于零。但对于液体表面层分子 A 则不同, 分子作用球只有一部分在液体内部, 而有一部分在液体外部。这时可以看出, 在不同方向上作用于分子 A 的分子数并不相等, 它们作用在分子 A 上的力平均起来并不互相抵消, 因此表面层分子受到一指向液体内部的合吸力, 通常称为净吸力。由于有净吸力的存在, 液体表面的分子有被拉入液体内部的倾向, 所以表面分子受到被拉入液体内部的作用力。分子距液面越近, 作用于表面层分子上的引力就越大。

(2) 液体表面层的分子间力 处于液体表面层的分子在不停地运动着, 表面层与气体及液体内部存在着频繁分子交换。根据气体分子动力理论和液体扩散理论,  $20^{\circ}\text{C}$  时, 每秒至少有  $2.9 \times 10^{20}$  个分子从气体进入  $1\text{cm}^2$  的液体表面层, 又有同样多的分子从液体表面层进入气体。液体表面层中的分子与紧挨着的内部液体间的分子交换更快, 可达  $1.7 \times 10^{25}$  个/ $\text{s} \cdot \text{cm}^2$ 。因此, 在一个新分割开尚未达到平衡的液体表面层中, 分子由于受到指向内部的引力而具有较高的势能, 它离开液体表面层进入液体内部的趋势将大于液体内部分子进入液体表面层的趋势。这使得在单位时间内有较多的分子离开液体表面层, 较少的分子进入液体表面层, 于是, 剩下较少的分子占有液体表面层空间。因此, 液体表面层中的分子分布比液体内部稀疏, 即液体表面层二维空间内分子间距离变大, 如图 2-5 所示。从分子间力与距离的关系来看, 距离大于平衡值时分子间引力将大于斥力, 因此液体表面层中的分子间表现为相互吸引力。

可以设想在液面上有一条线段 MN, 它把液面划分成 1 和 2 两部份, 如图 2-6 所示。因为液体表面层中的分子间表现为相互吸引力, 因此线段 MN 两侧液面均有收缩的趋势, 即有表面张力作用。这些表面张力的方向都与液面相切, 并且与线段 MN 垂直; 它们大小相等, 方向相反, 分别作用在两部份液面上, 分别用  $f_1$ 、 $f_2$  表示,  $f_1$ 、 $f_2$  恰为一对作用力与反作用力, 即  $f_1 = -f_2$ 。这种液体表面层中任意两部分间相互的牵引力促使液体表面层具有收缩的趋势, 在宏观上就表现为液体表面有收缩的趋势。表面张力的方向和液面相切, 并和两部分



的分界线垂直,如果液面是平面,表面张力就在这个平面上,如图2-7c所示;如果液面是曲面,表面张力就在这个曲面的切面上,如图2-7a、b所示。

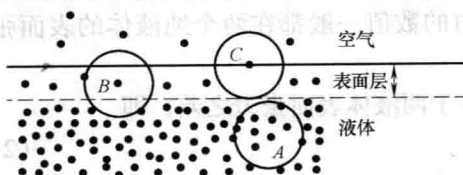


图2-5 液体表面层分子分布示意图

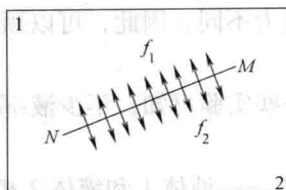


图2-6 液体的表面张力

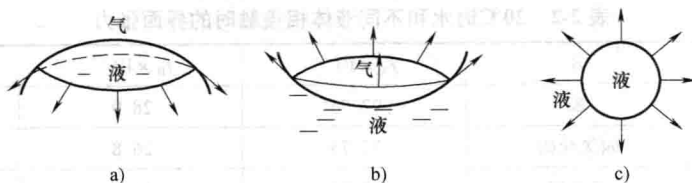


图2-7 几种特殊曲面表面张力方向

a) 凸液面 b) 凹液面 c) 平液面

(3) 液体表面张力产生的原因 液体表面层的分子与液体内部的分子所受的力场是不同的。分子之间存在短程的相互作用力,即范德华力。范德华力由静电力、色散力和诱导力等分量组成,处在液体内部的分子受到周围同种分子的相互作用力,从整体来说分子间力是对称的,相互抵消。但是处在液体表面层中的分子没有被同种分子完全包围,在气-液界面上的分子受到指向液体内部的液体分子的吸引力,也受到指向气体的气体分子的吸引力。因此气-液界面上的分子受到指向液体内部并垂直于界面的引力,这种分子间的引力主要是范德华力。从液相内部将1mol分子移到液体表面层要克服这种分子间引力做功,从而使系统的能量增加;反之,液体表面层分子移入液体内部,系统能量下降。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。因此,表面张力产生的根本原因是分子间力的不平衡。

### 3. 影响液体表面张力的主要因素

(1) 物质的本性 不同的物质具有不同的表面张力,主要是由于不同物质的分子间力不同。相互作用强烈,不易脱离体相,表面张力就大。如水分子间因为有氢键作用,所以水是常见液体中表面张力较大的液体。表2-1中所列为一些纯液体的表面张力系数,由表中数据可知:

1) 液态金属的表面张力大是由于金属键的强度大,使其相对移动困难。在室温下,液态物质中汞的表面张力最大。

2) 有机液体的表面张力一般均小于50mN/m,其中非极性液体(如烷烃等)的表面张力较含极性基团的有机液体(如醇、酸等)的表面张力小,在有机同系物中分子量大的液体表面张力较大。

纯物质的表面张力与分子的性质有关,通常有

$$f_{\text{金属键}} > f_{\text{离子键}} > f_{\text{极性共价键}} > f_{\text{非极性共价键}} \quad (2-7)$$