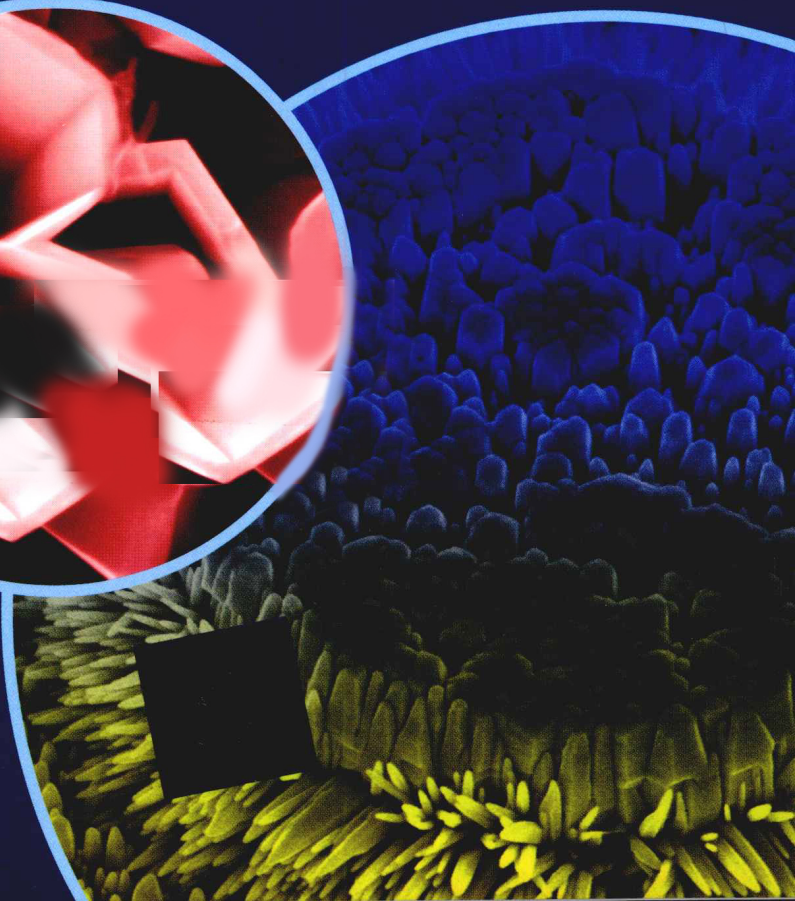
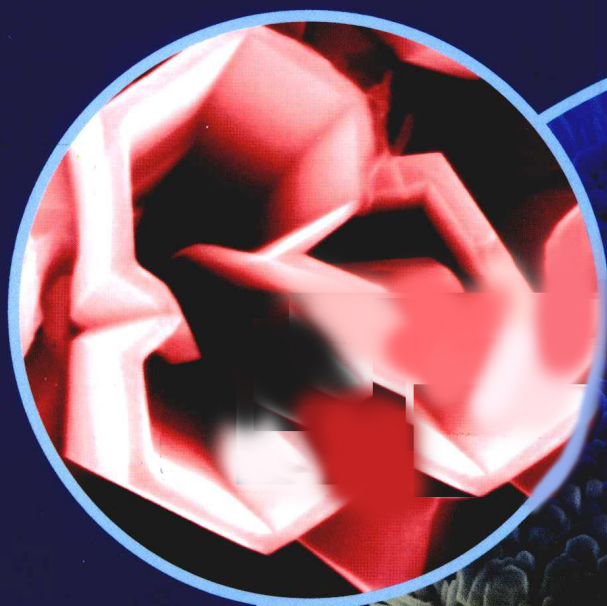


材料分析技术

Materials Characterization Techniques

〔新〕 Sam Zhang Lin Li Ashok Kumar 著
刘东平 王丽梅 牛金海 于乃森 译



科学出版社
www.sciencep.com

材料分析技术

Materials Characterization Techniques

[新] Sam Zhang Lin Li Ashok Kumar 著
刘东平 王丽梅 牛金海 于乃森 译

科学出版社

北京

图字:01-2010-3686

内 容 简 介

本书着重于工程材料分析中的各种常用现代仪器的原理和应用。本书共十一章,分别是接触角在表面分析中的应用、X射线光电子能谱和俄歇电子能谱、扫描隧道显微镜和原子力显微镜、X射线衍射、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、色谱分析、红外光谱及紫外-可见光谱、宏观和微观热分析以及激光共焦荧光显微镜等。内容涵盖了样品的制备和选择及多种实用案例分析,有利于读者对材料性能分析技术的理解掌握和实际应用。

本书是为参加跨学科研究的本科高年级学生和研究生提供的关于现代材料性能分析技术的实用教材。也可以为从事材料研究的工程技术人员提供参考。

© 2009 by Taylor & Francis Group LLC.

CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, part of Taylor & Francis Group LLC. All Rights Reserved.

本书封面贴有 Taylor & Francis 集团防伪标签,未贴防伪标签属未获授权的非法行为。

图书在版编目(CIP)数据

材料分析技术=Materials Characterization Techniques/(新)张善勇等著;刘东平等译. —北京:科学出版社,2010

ISBN 978-7-03-029105-9

I. 材… II. ①张…②刘… III. 材料-分析方法-研究 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 189189 号

责任编辑:余 丁 / 责任校对:林青梅

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 10 月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2010 年 10 月第一次印刷 印张: 17 1/2

印数: 1—3 000 字数: 334 000

定价: 50.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

我们每天使用的所有物品都是由很多原材料或者一些材料的复合物组成的。我们在日常生活中使用不同的材料,像金属、陶瓷、聚合物、半导体、合成物等。我们把材料的技术应用着眼于科学原理、加工和工程设计三方面。为了使大家在相关高度理解材料结构以及材料结构如何决定它的性质,在本书中我们介绍了基本的化学、物理及生物原理。为了满足现代科技的要求,我们设计了制造材料的科学加工过程。最后我们重点关注材料在一些特殊场合的特别用处。也许原理中最显著的特点是鉴别和重点关注加工、结构、性质和性能之间的内在关系和相互依赖性。材料的制备和性能分析组成了材料研究中最重要、最具决定性的方面,而精密尖端的仪器现在可以为广泛的加工、结构和材料之间的相互作用提供一个各学科间的支持。

本书的目的是为参加跨学科研究的本科四年级学生和研究生提供关于现代材料性能分析的入门课程。性能分析在近一个世纪以来一直是材料科学的支柱之一,现在由于纳米科技的出现,它仍然涉及很多现代分析技术。本书重点关注了主要用于工程材料分析的各种仪器的原理和应用。

本书收录了近十年间每个作者关于相关内容的讲座,而其中有一些材料源于作者为专业团体所撰写的学术专著或作者自己的研究活动。我们感谢各个专业的学生,他们对材料性能分析的专业要求是我们完成本书的动力。我们希望这本书能够一定程度上帮助现在和将来的学生们加强对材料的理解,尤其是对纳米技术、纳米医疗、纳米工程等领域的理解。

在这里我想特别感谢 CRC 出版社的相关人员,感谢他们邀请我们来写这本书。在写作过程中他们给予我们很有价值的帮助和指导,感谢他们在我们写作过程中对于进程的耐心等待和我们在遇到困难时的鼓励。我还要非常感谢新加坡南洋科技大学和美国坦帕南佛罗里达大学的支持。Sam Zhang 博士在此感谢 Ong Soon Eng 博士、Yibin Li 博士和 Shanghai Lei、Huili Wang 对本书尤其是第二、三、四章的贡献。Ashok Kumar 也想对 Makoto Hirai 博士和 Humberto Gomez 的贡献表示感谢。我们非常感谢我们家庭的支持,我们的孩子、父母的支持和个人牺牲保证了我们的学术创作。

Sam Zhang
Lin Li
Ashok Kumar

目 录

前言	
第一章 绪论	1
第二章 接触角在表面分析中的应用	2
2.1 引言	2
2.2 接触角测量	4
2.2.1 静态和动态静滴法	5
2.2.2 Wilhelmy 平板法	8
2.2.3 封闭气泡法	8
2.2.4 毛细管上升法	8
2.2.5 倾斜基底法	8
2.3 均匀固体表面能的确定	8
2.3.1 表面张力组成	9
2.3.2 物态方程	13
2.4 研究实例	14
2.4.1 福克斯(Fowkes)	14
2.4.2 无定形碳的表面能的研究实例	15
2.5 小结	17
参考文献	17
第三章 X 射线光电子能谱和俄歇电子能谱	21
3.1 绪论	21
3.2 原子模型和原子的电子结构	22
3.2.1 能级	23
3.2.2 自旋-轨道劈裂	24
3.2.3 平均自由程	26
3.3 XPS 和 AES 工作原理	27
3.3.1 光致电离	27
3.3.2 俄歇电子的产生	28
3.3.3 背景消除	31
3.3.4 XPS 的化学位移现象	33
3.3.5 定量分析	34

3.3.6	线形	39
3.3.7	深度分布	41
3.4	仪器设备	42
3.4.1	真空系统	43
3.4.2	X射线源	43
3.4.3	单色仪	44
3.4.4	电子束的产生	46
3.4.5	分析器	47
3.4.6	电子探测器	48
3.4.7	通道式电子倍增器	48
3.4.8	多通道板	48
3.4.9	样品	49
3.4.10	附件	49
3.5	XPS技术的常规缺陷	49
3.5.1	定量精度	49
3.5.2	分析时间	50
3.5.3	探测极限	50
3.5.4	分析区域限制	50
3.5.5	样品尺寸限制	50
3.5.6	检测造成的样品畸变	50
3.5.7	俄歇电子能谱(AES)、X射线光电子能谱(XPS)和能谱仪(EDS)的比较	51
3.6	XPS应用及实例分析	51
3.6.1	掺杂效应的测定	51
3.6.2	化学反应的检测	54
3.6.3	化学共价性的检测	56
3.6.4	深度分析	58
3.6.5	谱峰重叠问题	62
3.6.6	检测薄膜组成	64
3.7	AES的应用	66
3.7.1	材料表面元素的识别	66
3.7.2	元素浓度和化学计量的检测	66
3.7.3	强度与时间关系曲线	67
3.7.4	化学位移	68

3.7.5 线形变化	69
3.7.6 深度分析	69
3.8 总结	70
参考文献	70
第四章 扫描隧道显微镜和原子力显微镜	76
4.1 引言	76
4.2 工作原理	77
4.2.1 扫描隧道显微镜	77
4.2.2 原子力显微镜	78
4.3 仪器	80
4.3.1 针尖和微悬臂	80
4.3.2 压电扫描器	82
4.3.3 隔振	83
4.3.4 分辨率	83
4.4 操作模式	84
4.4.1 扫描隧道显微镜	84
4.4.2 原子力显微镜	84
4.5 STM 与 AFM 的差异	87
4.6 应用	87
4.6.1 STM 研究	89
4.6.2 AFM 研究	91
参考文献	96
第五章 X 射线衍射	100
5.1 X 射线的特性与产生	100
5.2 晶面和布拉格(Bragg)定律	102
5.3 粉末衍射法	105
5.4 薄膜衍射法	108
5.5 结构测量	114
5.6 掠射角 X 射线衍射法	116
参考文献	119
第六章 透射电子显微镜	123
6.1 透射电子显微镜基础	123
6.2 倒易晶格	125
6.3 样本制备	128
6.4 明场像和暗场像	135

6.5 电子能量损失能谱	138
参考文献	141
第七章 扫描电子显微镜	143
7.1 扫描电子显微镜介绍	143
7.1.1 历史背景	143
7.1.2 扫描电子显微镜原理	144
7.2 电子束与样品的相互作用	148
7.2.1 背散射电子	150
7.2.2 二次电子	150
7.2.3 特征 X 射线和俄歇电子	151
7.3 扫描电子显微镜操作参数	152
7.3.1 概论	152
7.3.2 扫描电子显微镜特性	152
7.3.3 扫描电子显微镜的操作参数	154
7.4 应用	155
7.4.1 扫描电子显微镜在合成金刚石薄膜中的应用	155
7.4.2 扫描电子显微镜在电子设备中的应用	157
7.4.3 扫描电子显微镜在合成 SiC 涂层上的应用	159
7.4.4 金刚石涂层的 WC-Co 衬底的扫描电子显微镜分析	160
参考文献	164
第八章 色谱分析	165
8.1 引言	165
8.2 色谱法基本原理	167
8.2.1 色谱法的分类	168
8.2.2 分离模式和机制	168
8.2.3 分配和保留时间的基本原理	170
8.3 离子交换色谱法	172
8.3.1 影响离子交换色谱分离的因素	173
8.3.2 蛋白质分离	174
8.4 凝胶渗透色谱法	175
8.4.1 分子和分子量分布	176
8.4.2 凝胶渗透色谱的操作	176
8.4.3 聚合物标准物和校正曲线	178
8.4.4 样品的制备	178
8.4.5 凝胶渗透色谱应用于水溶性的聚合物	179

8.5	凝胶电泳色谱法	179
8.5.1	毛细管电泳法(CE)	179
8.5.2	凝胶电泳法	181
8.5.3	分子量标准参照物	182
8.5.4	DNA 电泳	182
8.6	高效液相色谱法	183
8.6.1	为什么采用 HPLC 法	183
8.6.2	等强度洗提与梯度洗提	184
8.6.3	HPLC 分离模式	185
8.6.4	HPLC 的主要检测器	186
8.6.5	HPLC 法的局限性	186
8.6.6	HPLC 的应用	186
8.7	气相色谱法	187
8.7.1	GC 模式	187
8.7.2	GC 中的分配率和温度效应	188
8.7.3	GC 的保留特性	188
8.7.4	载气	188
8.7.5	色谱柱和固定相	188
8.7.6	检测器	189
8.7.7	影响 GC 分离的因素	190
8.7.8	GC 特点	190
8.7.9	GC 使用	190
8.8	定量分析方法	191
8.8.1	峰面积/峰高百分比法	191
8.8.2	外标法	192
8.8.3	内标法	194
	参考文献	195
第九章	红外光谱及紫外-可见光谱	196
9.1	红外光谱	196
9.1.1	分子振动	196
9.1.2	共振	197
9.1.3	红外光谱	198
9.1.4	傅里叶红外光谱	200
9.2	紫外/可见光谱	205
9.2.1	紫外吸收	205

9.2.2	朗伯-比尔定律	206
9.2.3	紫外/可见光谱	207
9.2.4	紫外/可见光分光计	209
9.2.5	实例研究	209
	参考文献	210
第十章	宏观和微观热分析	212
10.1	宏观和微观差示扫描量热法	212
10.1.1	差示扫描量热法	212
10.1.2	样品准备及样品大小的影响	214
10.1.3	加热速率的影响	214
10.1.4	受热过程的影响	215
10.1.5	气氛的影响	216
10.1.6	DSC 分析的温度标定	216
10.1.7	采用半结晶聚合物作为样品观察热相变	217
10.1.8	微 DSC 仪	220
10.2	等温滴定量热法	224
10.3	热重分析法	227
10.3.1	TGA 法的原理	227
10.3.2	样品的准备	228
10.3.3	影响 TGA 曲线的因素	228
10.3.4	TGA 法的主要应用	231
	参考文献	232
第十一章	激光共焦荧光显微镜	234
11.1	荧光与荧光染料	234
11.2	荧光显微镜	236
11.3	激光共焦荧光显微镜	238
11.3.1	共焦	238
11.3.2	激光共焦荧光显微镜工作原理	239
11.3.3	光学切片和 3D 图像	240
11.3.4	双通道激光共焦荧光显微镜	240
11.3.5	常用荧光团(荧光染料)	242
11.3.6	荧光漂白	243
11.3.7	激光共焦荧光显微镜的分辨率以及物镜的选择	244
11.3.8	激光共焦荧光显微镜的样品制备	246
11.3.9	激光共焦荧光显微镜的局限性	247

11.4 激光共焦荧光显微镜的应用	248
11.4.1 细胞及细胞结构	248
11.4.2 聚合物形貌研究	249
参考文献	251
英汉词汇对照	253

第一章 绪 论

本书汇集了作者在过去十年间为继续攻读硕士和博士学位的工科研究生开设的材料分析课程。本书旨在为工科研究生和大本本科生提供一个关于材料性能分析技术的入门性课程,如 X 射线、电子束、色谱分析等现代科技方法,尤其是关于纳米技术、纳米制药或者纳米工程方面的知识:表面分析、成分分析和结构分析等。本书特别重点阐述原理及其应用,不包括长的(通常使工科学子感到困扰的)推导和超范围的公式,使工科学子能够专注于这些现代技术的基本原理和应用。

本书共有十一章。第二章是关于表面分析中的接触角,第三章专注于 X 射线光电子能谱(XPS)和俄歇电子能谱(AES)。起初,计划把 XPS 和 AES 作为两个独立的章节,但是这两者有许多共同点,尤其是在基本原理和真空系统方面。事实上,通常这两种系统在物理上是两位一体的。因此,我们决定将这两种科技方法放在一个章节。扫描隧道显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)都在第四章中讨论,是因为它们有非常多的相同点,尤其在原理方面。事实上 AFM 可以被视为 STM 的一种初级版本。X 射线衍射(XRD)是研究材料晶体结构的一种重要工具。第五章涵盖了 X 射线的性能与产生、晶面与布拉格定律、粉末衍射、薄膜衍射以及结构测量等等。第六章和第七章分别描述了透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)这两种电子显微镜方法。TEM 和 SEM 的原理是通过一种简单易懂的方式给出的。这两者的应用同样是通过举例来说明的。第八章提供了色谱分析法、色谱分析法的分类、分离模式和机制、分配与保留的基本原理。特别地,分别描述了离子交换色谱法、凝胶渗透色谱法、凝胶电泳色谱法、高效液相色谱法和气相色谱法。用实际的例子对最后三种定量分析法进行说明。第九章从分子振动及共振的角度引入了红外光谱学(IR),接着介绍了先进的 IR 和傅里叶变换红外光谱学(FTIR)。这一章涵盖了紫外线吸收、比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律、紫外光/可见光光谱学和一个案例分析。第十章给出三种宏观及微观的热分析方法:差式扫描量热法(DSC)、等温滴定量热法(ITC)和热重分析法(TGA)。DSC 和 ITC 既可以宏观地也可以微观地测量。各种不同的热转化和热力学的相互作用可以用 DSC 和 ITC 方法确定。从另一方面来说,TGA 用于确定热稳定性或者热反应。第十一章介绍了荧光和荧光染料的基础以及荧光显微镜和激光共焦荧光显微镜(LCFM)原理,涵盖了样品制备、LCFM 的分辨率、物镜的选择和案例分析。

第二章 接触角在表面分析中的应用

2.1 引言

液体浸润固体表面的能力取决于固-气、液-气、固-液界面的表面能。在界面处的表面能是对在界面处形成一新的均一表面所需能量的量度。液体分子间的成键或者分子间粘附力产生了表面张力。当液体与另一种物质接触时它们之间存在吸引力,但是液体与该物质间粘附力将与液体分子间的粘附力竞争。当液体间粘附力较弱,而与另一材料有较强粘附力时,液体易于在材料表面分散。反之当液体间粘附力比液体与另一种材料间粘附力强时,液体在与另一材料接触时则易于团聚并形成水滴。

表面能定义为增大单位表面积时所需做的功。表面能是源于表面分子的饱和键能所引起的自由能。表面处的分子与材料内具有较低能量的分子不同的是材料内部分子在各个方向都与同类分子接触。表面处的分子将会试图通过与相邻相分子的接触来减少这种自由能。当主体相之一为气体时,单位面积的表面能对于固体来说叫做表面能,对于液体来说则叫做表面张力。另一方面,当两相均为凝聚相(如固-固、固-液、不相容的液-液界面)时,界面处单位面积的自由能称为界面结合能。

表面能同时也与表面疏水性有关。表面能描述的是一部分材料间的相互作用,而接触角描述的是仅与水分子之间的相互作用。因为水分子具有较高的成键能力,所以表面能大的材料(即高键合势)与水的相互作用更强,材料亲水性就强。因此,表面能增加,疏水性通常降低。亲水性表面如玻璃具有较高的表面能,而疏水性表面如聚四氟乙烯(PTFE)或者是聚苯乙烯具有低的表面能。

固-气、固-液界面张力的计算在理论与应用科学的很多问题上是很重要的。由于直接测量涉及固体相的表面张力十分困难,通常采用间接测量的方法。目前,估算固体的表面张力可采用如下一些方法,如直接测量力法^[1~9],接触角法^[10~17],毛细渗透颗粒粉末填充柱法^[18~21],颗粒沉积法^[22~25],固化层与颗粒的相互作用法^[26~33],薄膜浮选法^[34~38],梯度理论法^[39~42],范德华力的 lifshitz 理论法^[42~45],分子相互作用理论法^[46~49]。在这些方法中,接触角法是最简单的。

所测量的接触角是通过液滴与固体基底的表面形成的角度得出的。根据接触角来评价固体表面能的可能性是依赖于 Young 所证实的方程^[50]。在固体表面

上液滴的接触角通过在固-气、固-液、液-气三个界面张力下液滴受力平衡(图 2.1)来定义的,这个平衡方程式就是众所周知的 Young(杨氏)方程:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_Y = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (2.1)$$

式中: θ_Y 就是 Young 接触角,即是所测量的接触角。

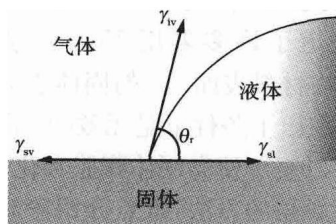


图 2.1 液体样品的接触角

Young 方程中仅包含两个可测量的量,接触角 θ_Y 和液气表面张力 γ_{lv} 。要确定 γ_{sv} 和 γ_{sl} ,就必须引入另一个方程。

由于 γ_{lv} 、 γ_{sv} 和 γ_{sl} 是液体和固体的热力学性质,必存在单一、独特的前进接触角。然而,接触角现象并不像看上去那么简单^[51~53]。特别是,由增加一液滴产生的接触角(θ_a)和由减少一液滴产生的后退接触角(θ_r)是不同的;几乎所有的固体表面都存在接触角滞差 H (θ_a 和 θ_r 的差):

$$H = \theta_a - \theta_r \quad (2.2)$$

通常引起接触角滞差是由于固体表面的粗糙度和不均匀性所造成的。同种材料,非常粗糙的表面要比光滑表面的接触角大得多^[21]。此时利用 Young 方程测量出的接触角是没有意义的。因为此角度不仅仅反映了表面能还包含表面的形貌,因此,以式(2.1)的形式来说明接触角会得到错误的结果。

至于固体表面如何光滑才能使得测量的接触角不受到表面粗糙度的影响,尚未有明确的标准。因此,使固体表面尽可能地光滑是很重要的,这样就可以使用通过实验得到的前进角作为 θ_r 的近似。除了表面状况外,其他需要考虑的问题有:液体在固体上的渗透,受液体影响固体的膨胀以及化学反应等。例如,由于液滴引起的固体膨胀以未知的方式改变了固体的化学特性,从而影响了 γ_{sv} 和 γ_{sl} ,所以,要尽可能地保证固体表面的惰性也是很重要的。

许多测量接触角的方法^[10~17]很大程度上是受 Young 方程对表面能量阐述的启发。尽管这些方法相对比较独立,但他们也有相似的基本假设:

① 所有的方法都建立于通过 Young 方程由实验测得的接触角确定表面能的方法的正确性和适用性。

② 只能使用纯净液体,不能使用含有表面活性剂的溶液或者是液体混合物,因为在界面处会发生选择性吸收。

③ 实验中 γ_{lv} 、 γ_{sv} 和 γ_{sl} 的值假设为常数,也就是说在固体与液体之间不发生物理或者化学反应。

④ 所用于测试的液体的表面张力要比期望的固体表面能高。

⑤ 对于不同的液体, γ_{sv} 值也要假定是常数,即不受液体种类的影响。

根据第一条假设,固体的表面应该是坚硬、光滑和均匀的,满足 Young 方程的平衡条件。然而,文献中报道了许多采用 Young 方程来描述不坚硬的(如凝胶^[55]),或者不光滑的(如生物材料表面^[56])的固体表面能的探索。这些结果是令人怀疑的,因为 Young 方程在以上条件下是无效的,不适用的。关于其他的假设,固体表面要尽可能是惰性的以至于使得固体膨胀和化学反应等的影响最小化。

本章将介绍各种确定接触角的方法,重点介绍静滴法。将根据表面张力和状态方程两大流派的思想讨论固体表面张力和接触角之间的联系。

2.2 接触角测量

接触角是液-气界面与固体表面所夹的角度。对于给定的系统,接触角是唯一的,并且与三界面间的相互作用相对应。通常情况下,接触角概念是利用一小液滴停置于平滑的水平固体表面来阐述的。液滴的形状取决于 Young-Laplace 方程,角度起到边界条件的作用。接触角可以用接触角测量仪测出。

接触角分析是通过测量液滴与均匀界面接触时的表面张力来表征表面的润湿性(图 2.2)。如前所述,接触角测量的是液滴内分子的相互吸引与对趋向于固体表面的液体分子的吸引和排斥。测量接触角方法是最灵敏、最廉价的表面分析技术之一,其测量范围大约深度为 $3\sim 20\text{\AA}$ ($1\text{\AA}=0.1\text{nm}$,全书同)。

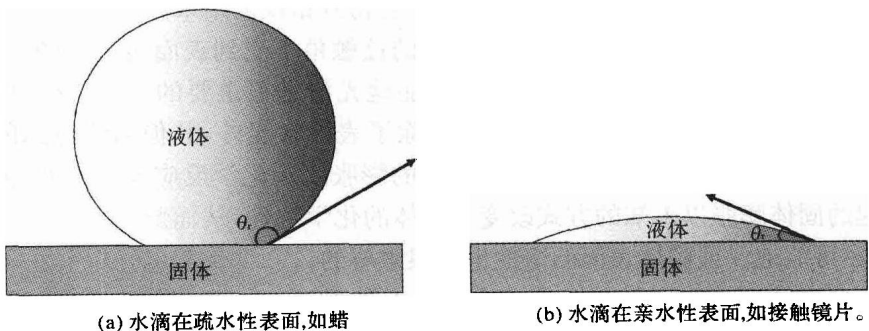


图 2.2 湿润性差异

考虑一液滴滴在固体表面上。如果液体分子被固体表面强烈吸附(高亲水性的固体表面),液滴就会在固体表面完全铺展开,此时接触角接近 0° ;较低亲水性

的固体表面接触角可达到 90° ；如果固体表面是疏水的，接触角将会比 90° 大。接触角在很高疏水性表面上可以达到 150° ，甚至 180° 。这样的表面称作超疏水性表面，这种效应可以在特定微观结构的氟化物表面上观察到。这也就是所谓的荷叶效应，因为这些新的表面类似于荷叶的表面（有很小的隆起），甚至对于蜂蜜也有超疏水性。因此，接触角可以直接提供固-液表面相互作用能的信息。

有时接触角是通过气体而不是液滴测量的，与上面的讨论不同之处是，接触角为 0° 时材料表现为疏水性的，接触角 180° 时则为亲水性的。

测量接触角有五种常见的方法：静滴法、Wilhelmy 平板法、封闭气泡法、毛细管上升法、倾斜基底法。图 2.3 总结了这些方法。这些方法的选择主要依赖于所研究的物体表面或者薄膜的几何形状和部位。在所有的方方法中，接触角 (θ) 是液体相对于模型表面平面界面处的角度。

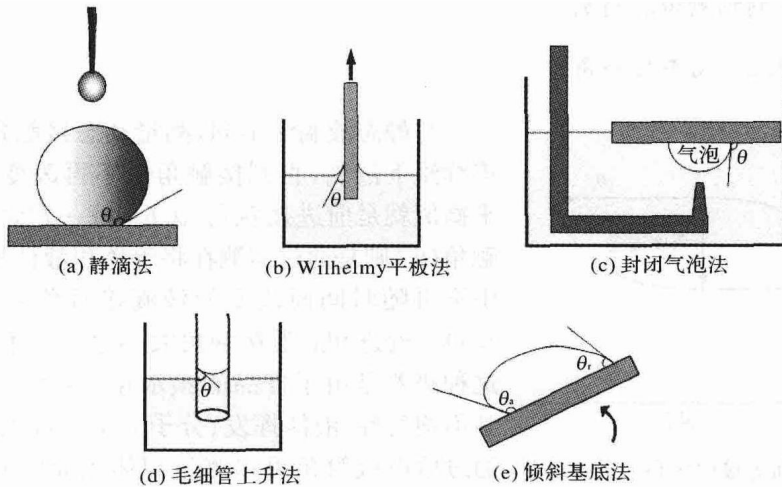


图 2.3 五种测量接触角的方法

2.2.1 静态和动态静滴法

最常用的方法就是静滴法(图 2.3(a))。这种方法是采用接触角分析仪测量接触角的，该系统使用光学系统对滴落在固体表面上的液滴轮廓进行捕捉。在固-液和液-气界面处形成的角度就是接触角。典型的光学系统就是采用高分辨率的相机和软件来抓拍分析接触角。

2.2.1.1 静态接触角

在静态接触角测量中，液滴的大小不能改变。然而，在边界面的相互作用将引起接触角随时间改变，这些相互作用包括有：

- ① 液体的挥发。
- ② 表面活性剂从固体表面到液体表面的迁移。
- ③ 溶解在液滴中的物质向固体表面迁移(或者相反的方向)。
- ④ 固体与液体间的化学反应。
- ⑤ 液体对固体的溶解或者膨胀。

要研究角度随时间变化时可以采用静滴法测量接触角。该方法的优点是在测量过程中针头无需浸于液滴中。尤其是当液滴很小时,采用该方法可以防止液滴的失真。

不是十分坚硬的物质(如橡胶),最好采用静态测量法,这是因为动态接触角不大可能具有重复性。然而,接触角随时间发生变化会干扰接触角测量。最好不要把测量集中在样品的一个较小区域,这是因为局部的不规则性(如灰尘,不均匀表面)会影响到测量的精确性。

2.2.1.2 动态接触角

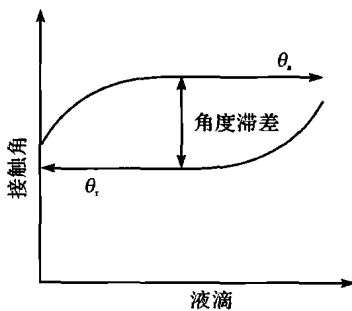


图 2.4 前进接触角和后退接触角随液滴大小变化示意图

与静态液滴法不同,测量动态接触角时需要连续滴下液滴,直到接触角值不再改变时,这一平衡值就是前进接触角(θ_a)。另一方面,后退接触角(θ_r)则是通过监测在将等体积液体抽回过程中不再随时间而改变的液滴接触角来确定(图 2.4)。前进和后退接触角大小通常是不相等的。这种滞差是由于样品的预水化、表面粗糙度、化学不均匀性、液体挥发、分子运动造成的。因此,通过后退接触角可以测量固体表面固有的角度滞差。

动态接触角描述的是在增加(前进接触角)或减小(后退接触角)液滴体积,也即样品在湿润与退湿润时,在固-液界面处进行的过程。

在达到动态平衡之前,界面不会迅速形成而是需要一段时间。因此,当测量前进与后退接触角时,液滴速度不能太快。否则所测量的接触角就是在界面没有完全形成时的角度。事实上,推荐液滴的速度通常是在 5~15mL/min 之间,而较大流速仅用于对动态过程的模拟。

1. 前进接触角

在测量前进接触角整个过程中,注射器针头要保持不断地滴液状态。事实上,大约 3~5 μ L 的液体即能在固体表面上形成液滴,再增加液体的量,液滴会慢慢增大。起初,由于针头的粘附作用,接触角会受液滴大小的影响。但是,当液滴