

当代杰出青年科学文库

金属及合金的表面张力

袁章福 柯家骏 李 晶 编著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书以金属及合金的表面张力为核心，概述了纯金属的表面张力与其他物理参数的关系，对各种表面张力测量方法进行了比较和展望。在国内首次全面总结了迄今有关黑色金属、有色金属（轻金属和重金属）、贵金属、稀有金属、稀土金属和分散金属及其合金的表面张力数据。归纳了硅液表面张力与其温度系数的测量及其合金元素的影响，分析了硅液中的 Marangoni 对流，并讨论了测量系统氧气分压的控制和对硅液表面张力以及温度系数的影响。报道了关于锡、铋熔体表面张力的测量研究结果及其二元合金的模拟计算方法。

本书可作为从事材料物理化学、冶金与化学工程以及空间微重力材料科学研究人员的参考资料或数据手册，也可用于金属材料、化工冶金以及空间微重力等专业的研究生、本科生的教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

金属及合金的表面张力/袁章福,柯家骏,李晶编著. —北京:科学出版社, 2006

(当代杰出青年科学文库)

ISBN 7-03-016658-2

I. 金… II. ①袁…②柯…③李… III. ①金属-表面张力②合金-表面张力 IV. TG

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 154531 号

责任编辑: 杨 震 袁 琦 吴伶伶 王国华 / 责任校对: 赵桂芬
责任印制: 钱玉芬 / 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>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2006 年 3 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2006 年 3 月第一次印刷 印张: 12 1/4

印数: 1—2 500 字数: 225 000

定价: 40.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

前 言

表面张力是物质的重要物理化学参数之一，在表面化学、界面与胶体科学、材料冶金等众多学科中有着重要的作用，表面张力、表面以及界面现象的研究已经成为许多具有重要意义的材料和工程的理论基础。

金属提取与精炼、复合材料和功能材料的制备、电镀与涂料、新能源的开发、表面活性剂的应用、生物膜及医药和仿生等领域也都与表面张力有密切关系。金属冶炼过程中，高温熔体金属的表面性质以及它们与熔渣、熔盐和熔硫相互之间的界面性质，对熔体之间发生的反应和分离起着主导作用，同时也是研究熔体界面反应动力学的基础。钢铁冶金过程中的许多现象与表/界面化学紧密相关，如泡沫渣的形成、炉渣对耐火材料的润湿、气泡的产生和气体的逸出、夹杂物的生成及排除以及金属与炉渣的分离等。金属及合金制备过程中去除 S、O 等有害元素以及添加新物质改善品种质量，都需要借助于表面张力和界面现象理论。无铅焊料使用锡基合金，最有可能替代 63Sn-37Pb 有毒合金焊料，这种绿色无铅焊料合金的设计必须考虑的重要因素就是合金与基板的润湿性、流动性和可焊性，这都与熔融焊料的表面张力和基板间的接触角密切相关。

随着空间科学的迅速发展，研究在微重力条件下金属形核结晶长大的材料特殊性能以及多相界面特性、传质反应特征和表面张力梯度引起的流动（Marangoni convection）等，是微重力科学研究的重要组成部分。金属的凝固研究与表面张力联系紧密，由表面张力梯度引起的表面张力流即 Marangoni 对流在金属凝固中起着主要作用，对于改善材料性能及制备新材料都有重要的指导意义。在微重力条件下，金属形核结晶长大的材料特殊性能以及多相界面特性、传质反应特征和表面张力梯度引起的 Marangoni 流动等已经成为空间科学研究的重要组成部分，正在推动空间材料科学的发展。

微重力环境下，由重力作用引起的沉降、浮力、自然对流和静压梯度等因素基本消失，热传递和溶质传递过程主要受扩散和表面张力梯度流控制，凡是与流体相关的物理化学过程都与重力场下的情况存在显著差异，许多重要现象和规律往往与气-液界面（表面）或液-液界面的特性密切相关。微重力环境下浮力对流的作用基本可被忽略，因而由温度、浓度差等因素造成的表面张力梯度所引起的 Marangoni 对流研究是微重力科学的重要组成部分。在地面重力场下，密度差引起的自然对流往往掩盖了 Marangoni 对流，或两者交错难以区分。因此，Marangoni 对流只有在特定的小尺度范围内才可能显现出来，如“葡萄酒的眼泪”

于空白或十分贫乏。我们正在采用“地基”和“空间”相结合的方法来研究材料物理化学的结构与表/界面现象，特别是总结在地面进行的稀土元素表面张力及润湿性和反应性等物性，并建立相应的数据库或手册，填补该领域的空白，为在空间微重力环境下合成制备新型材料提供理论基础参数。

本书由袁章福、柯家骏和李晶共同完成。日本九州工业大学向井楠宏教授是袁章福的合作导师，给予了作者悉心指导并提供了科研条件，本书的形成得益于他的培养，在此表示诚挚的感谢和崇高的敬意。此外，感谢进行合作研究的日本宇宙航空研究开发机构（JAXA）依田真一教授和高木克彦博士等。

本书的出版得到了国家自然科学基金（50474043）和教育部留学归国人员基金的资助，特别感谢工程科学一处的朱旺喜博士给予的鼓励与支持。东京大学月桥文孝教授，中国科学院国家微重力实验室刘秋生研究员、胡文瑞院士，九州工业大学篠崎信也助教授，北京科技大学乔芝郁教授，东京都立大学日比谷孟俊教授，九州大学今石宣之教授，瑞典皇家理工学院 Seshadri Seetharaman 教授、Shichen Du 教授，澳大利亚新南威尔士大学 Aibing Yu 教授，中国科学院物理研究所聂玉昕研究员、葛培文研究员、李超荣研究员、曹则贤研究员、汪卫华研究员等专家先后与本书作者进行了有益的交流和讨论，并提出了许多宝贵意见，借此向各位深表谢意。此外，黄文来博士、徐聪博士、王志博士、王晓强博士、关璐女士和范建峰、李文兵、李斌、周峨、杨绪壮、王玉明、杨肖、张军玲、肖文明、窦磊等研究生针对本书进行了文献收集和书稿整理工作，在此一并表示感谢。

在撰写过程中，得到了中国科学院过程工程研究所刘会洲所长等领导的支持，特别感谢中国科学院多相反应重点实验室的郭慕孙院士、李静海院士、李洪钟院士和郭占成研究员、陈运法研究员、谢裕生研究员、许志宏研究员、温浩研究员、朱庆山研究员等给予的帮助。

希望本书的出版能够填补该领域的空白，并形成有关金属及合金表面张力等物性值的数据库或手册。特别是如果能对读者的相关领域研究有所帮助，我们将备感欣慰和鼓励。

由于作者水平和知识结构有限，书中难免有错误、疏漏和不妥之处，敬请各位专家和读者给予批评指正。

袁章福 柯家骏 李 晶

2005 年 9 月

目 录

前言

第 1 章 纯金属表面张力的一般特性	1
1.1 概述	1
1.2 纯金属表面张力与其他物理参数的关系	3
参考文献.....	7
第 2 章 金属表面张力的测定方法	8
2.1 最大泡压法和液滴中的最大压力法	8
2.2 毛细管上升法.....	10
2.3 滴外形法.....	11
2.3.1 静滴法	11
2.3.2 悬滴法	13
2.4 滴重法.....	14
2.5 脱离或最大拉力法.....	15
2.6 电磁悬浮法.....	16
2.7 测量熔体表面张力的影响因素.....	18
2.8 各种表面张力测量方法的比较与选择.....	20
参考文献	21
第 3 章 黑色金属的表面张力	22
3.1 铁 Fe	22
3.2 锰 Mn	24
3.3 铬 Cr	24
参考文献	25
第 4 章 有色金属的表面张力	26
4.1 轻金属.....	26
4.1.1 铝 Al	26
4.1.2 镁 Mg	28
4.2 重金属.....	29
4.2.1 铜 Cu	29
4.2.2 铅 Pb	30
4.2.3 锌 Zn	32

4.2.4	镍 Ni	33
4.2.5	钴 Co	34
4.2.6	铋 Sb	35
4.2.7	汞 Hg	37
	参考文献	38
第 5 章	贵金属、稀有金属、稀土金属及分散金属的表面张力	39
5.1	贵金属的表面张力	39
5.1.1	金 Au	39
5.1.2	银 Ag	40
5.1.3	铂 Pt	41
5.1.4	钯 Pd	42
5.1.5	锇 Os	43
5.1.6	铱 Ir	44
5.1.7	钌 Ru	44
5.1.8	铑 Rh	45
5.2	稀有金属的表面张力	46
5.2.1	锂 Li	46
5.2.2	铍 Be	47
5.2.3	铌 Nb	47
5.2.4	钽 Ta	47
5.2.5	锆 Zr	48
5.2.6	铪 Hf	48
5.2.7	钨 W	49
5.2.8	钼 Mo	49
5.2.9	钛 Ti	49
5.2.10	钒 V	50
5.2.11	铀 U	50
5.2.12	钍 Th	51
5.3	稀土金属的表面张力	52
5.3.1	镧 La	52
5.3.2	铈 Ce	53
5.3.3	钕 Nd	54
5.3.4	镨 Pr	54
5.3.5	钐 Sm	55
5.3.6	铕 Eu	56

5.3.7	钆 Gd	57
5.3.8	铽 Tb	57
5.3.9	铈 Ho	58
5.3.10	铒 Er	59
5.3.11	镱 Yb	59
5.3.12	镱 Lu	60
5.3.13	钇 Y	61
5.3.14	钪 Sc	61
5.4	5.4 稀散金属的表面张力	62
5.4.1	镓 Ga	62
5.4.2	铟 In	63
5.4.3	锗 Ge	65
5.4.4	铼 Re	66
5.4.5	铊 Tl	66
5.4.6	硒 Se	67
5.4.7	碲 Te	68
	参考文献	69
第 6 章	硅熔体表面张力的测量及其合金元素的影响	70
6.1	6.1 概述	70
6.2	6.2 表面性质分析硅熔体的对流	72
6.3	6.3 熔融硅及其二元合金的表面张力及温度系数	76
6.3.1	6.3.1 硅	77
6.3.2	6.3.2 硅+氧	78
6.3.3	6.3.3 硅+硼	78
6.3.4	6.3.4 硅+钙	79
6.3.5	6.3.5 硅+钴	79
6.3.6	6.3.6 硅+铜	80
6.3.7	6.3.7 硅+金	82
6.3.8	6.3.8 硅+铁	83
6.3.9	6.3.9 硅+镁	84
6.3.10	6.3.10 硅+锰	84
6.3.11	6.3.11 硅+钨	85
6.3.12	6.3.12 硅+镍	85
6.3.13	6.3.13 硅+铌	86
6.3.14	6.3.14 硅+钼	87

6.3.15	硅+铂	88
6.3.16	硅+铈	88
6.3.17	硅+钽	89
6.3.18	硅+锡	90
6.3.19	硅+钛	90
6.3.20	硅+钨	92
6.3.21	硅+锆	92
6.3.22	讨论	93
6.4	不同氧分压下熔融硅的表面张力与温度系数	95
6.4.1	温度和氧分压对表面张力的影响	95
6.4.2	$p_{O_2} \leq p_{O_2}^{sat}$ 的情况	97
6.4.3	$p_{O_2} > p_{O_2}^{sat}$ 的情况	103
6.4.4	小结	106
6.5	锑对熔融硅表面张力及温度系数的影响	106
6.5.1	实验装置及步骤	107
6.5.2	测量系统的可靠性	108
6.5.3	锑的挥发现象	110
6.5.4	锑含量对熔融硅表面张力的影响	111
6.5.5	Si-Sb 体系表面张力与锑含量的关系式	112
6.6	硼对熔融硅表面张力及温度系数的影响	114
6.6.1	实验装置及方法	114
6.6.2	硼及其氧化物的挥发性	115
6.6.3	测量系统的可靠性	115
6.6.4	由 BN 基板引起的污染	116
6.6.5	硼含量对熔融硅表面张力及温度系数的影响	119
6.7	碳对熔融硅表面张力及温度系数的影响	121
6.7.1	碳对熔融硅表面张力的影响	121
6.7.2	熔融硅表面张力温度系数与硅中碳含量的关系	123
6.8	熔融硅与不同基板的润湿性和反应性	124
6.8.1	实验方法与步骤	124
6.8.2	熔融硅与不同基板的接触角	125
6.8.3	硅/氧化物 (SiO ₂ 、MgO 和 Al ₂ O ₃)	126
6.8.4	硅/氮化硅 (Si ₃ N ₄)、碳化硅 (SiC)	129
6.8.5	硅/氮化硼 (BN)	130
6.8.6	熔融金属与固体氧化物的润湿性	134

6.9 二氧化硅在熔融硅表面的局部熔损	136
6.9.1 实验方法与装置	137
6.9.2 局部熔损过程中熔融硅液的运动特征	138
6.9.3 二氧化硅局部熔损的影响因素	140
6.9.4 硅与二氧化硅反应的热力学	143
6.9.5 渣与金属界面上的 Marangoni 对流引起的局部熔损	147
6.9.6 长方体棒在局部熔损过程中的形状变化	152
参考文献	157
第7章 锡、铋熔体表面张力的研究及其二元合金的模拟计算	160
7.1 概述	160
7.2 锡 Sn	160
7.2.1 熔融锡表面张力报道值的汇总分析	160
7.2.2 熔融锡的表面张力与温度和氧分压的依赖关系	163
7.2.3 氧分压对表面张力的温度系数的影响	165
7.2.4 氧在氩气氛中和锡表面的行为	166
7.2.5 小结	168
7.3 铋 Bi	169
7.3.1 熔融铋的表面张力	169
7.3.2 铋金属气-液-固体系的热力学分析	171
7.3.3 铋表面张力对氧分压的依赖关系	173
7.3.4 氧在氩气氛和铋表面张力中的行为	174
7.3.5 熔体表面张力测量中的熔滴形状	176
7.3.6 小结	177
7.4 锡铋二元合金表面张力的模拟计算	178
7.4.1 二元体系表面张力模拟计算的基本原理	178
7.4.2 锡铋二元合金表面张力的测量结果及分析	179
7.4.3 锡铋二元合金表面张力的计算结果及分析	181
7.4.4 小结	182
参考文献	183

第 1 章 纯金属表面张力的一般特性

1.1 概 述

在熔体中作用于相邻分子之间的黏着力 F ，通常被认为是吸引力与排斥力相互对抗的结果。根据一般公式，这两种作用力受分子间距 d 的影响，呈相反的变化关系，即

$$F = \text{排斥部分} + \text{吸引部分} = \frac{A}{d^n} - \frac{B}{d^m}$$

式中：对于特定体系 A 和 B 均是常数，且 $n > m$ 。按照习惯，排斥力为正，吸引力为负。

在平衡间距 d_0 处，分子之间的合力 F 为 0。当 $d < d_0$ ， F 为正值，分子之间存在着强大的相互排斥力；相反的，当 $d > d_0$ ， F 为负值，则表现为吸引力。在超过 d_0 以后，随着 d 的增加，吸引力经过一个最大值，然后当分子间距变化为无穷远时最终降低到零。在熔体的体相内，每个分子都被具有相同强度吸引力场的分子所围绕。因此，作用于每一个个体的所有区域，在每一个方向都是平衡且等同的，而在熔体和气体的自由表面上情况则不同，因为作用于熔体和气体之间的相关吸引力强度与体相中同等分子相比要弱得多，导致自由表面上的熔体分子趋于不对称吸引力区域，作用于每一个个体的净合吸引力通常由内部指向表面。作为分子之间力不平衡的结果，熔体的自由表面处于一种张力状态，整个表面层的行为好像是一个薄的弹性薄膜。熔体的表面张力 σ （或 γ ）是作用于表面的分子之间力的直接量度，可以定义为自由表面作用于单位长度上的力，国际单位制（SI unite）是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。也可以直接从数值上转化为 CGS 单位制，为 $\text{dyn}^{\text{①}} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，习惯上表述表面张力都是用 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

熔体的表面张力数值有时用表面自由能来描述，即单位面积上的自由能，可以定义为每增加一个单位面积所需要做的功。表面自由能的国际单位为焦每平方米（ $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ）。对于金属熔体，其表面自由能的数值和单位通常均等价于相应的表面张力。

影响熔体表面张力大小的两个重要参数是相的化学组成和温度。如前面所提到的，任何一种特定熔体的表面张力都依赖于作用在表面的分子之间力的相应强

① $1 \text{ dyn} = 10^{-5} \text{ N}$ 。

度，并受化学组成所控制。当出现某种被表面优先吸附的相对低能级的熔质时，任何一种熔剂的表面张力都会明显降低。这种熔质相对于熔剂而言，称为“表面活性剂”，其表面活性 J 的大小定义为每单位含量熔质对表面张力的变化。某种熔质 x 的最极限或临界的表面活性 J_L 可由 $\alpha([x])$ 曲线在 $[x]$ 接近零处的斜率得出，即

$$J_L = \left[\frac{d\sigma}{d[x]} \right]_{[x] \rightarrow 0} \quad (1.1)$$

式中： $[x]$ 为熔质 x 的含量。

J_L 值是难以确定的，特别是对于高表面活性的熔质，在其含量低时，由于 $\alpha([x])$ 曲线急剧变化和难以对被测材料进行精确的化学分析等因素，将会产生较大误差。实际上， J 的近似数值是通过从零开始到有限含量熔质的区域内对 $\sigma([x])$ 曲线线性回归得出的。一般而言， J 的数值大致都低于 J_L 的数值。

金属熔体的表面张力通常随温度的上升而下降，即温度系数 ($d\sigma/dT$) 为负值。在一定温度范围内，其变化呈线性关系

$$\sigma_T = \sigma_m + \frac{d\sigma}{dT}(T - T_m) \quad (1.2)$$

式中： T_m 为熔点温度； σ_m 为熔点处的表面张力。

不同的是，发现某些熔体的 $d\sigma/dT$ 从熔点到一定温度范围内呈正值关系。例如，这样的体系有：

(1) SiO_2 含量较高的熔渣。其内部形成了大量复杂的分子结构，随着温度上升，这些结构会逐渐分裂，在表面产生数量增加的不饱和分子结合键，结果使表面自由能相应增加。

(2) 添加第 VI 主族元素 (O, S, Se, Te) 的熔铁。在这种情况下，随着温度上升，这些表面活性物质逐渐从表面层释放，从而使熔体表面张力增加。

在热力学上，纯金属的 $d\sigma/dT$ 值出现正值也是可能的。表面张力不会随着温度上升而无限增加，在接近临界温度时它总趋近于零。对于 $d\sigma/dT$ 值显示正值的所有体系，都遵循在 $\alpha(T)$ 曲线中必呈现一个最大值。

当沿着某种熔体的自由表面存在有表面张力梯度时，则在表面层导致对流流动，称之为 Marangoni 对流。既然表面张力随温度和化学组成而变化，那么在熔体表面无论产生温度梯度还是物质的浓度梯度时，都会产生 Marangoni 对流。这两种形式的对流分别被理解为热毛细管 (thermocapillary) 和扩散毛细管 (diffusocapillary) 对流。Marangoni 对流也可能是由于横穿液体表面存在的电势梯度而产生的。Marangoni 对流总是指向表面张力较高的区域。因此，表面张力系数在数学上的正负值表达将决定表面对流的方向。对于钢铁而言，由于低含量表面不纯物 (如硫) 的差异所引起的温度系数符号的改变，已被证明是自生钨极电弧惰性气体保护焊 TIG (tungsten-arc inert-gas welding) 熔焊过程中影响可变

焊接处穿透的重要因素之一。在这一过程中，特别强调焊池中极高温梯度影响，它能够引起很高的表面流动速率，这样在熔态金属中 Marangoni 的对流就成为热传递的主要形式。在良好地控制实验状况的条件下，可以预测和实验观察到至少 $1\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的表面速率。

在数学名词中，无量纲的 Marangoni 数 (Ma) 给出了对流驱动力的相关量度标准，在热毛细管流动情况下定义为

$$Ma = \frac{-\left(\frac{d\sigma}{dx}\right)l}{\kappa\nu\rho} = \frac{-\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dx}\right)l}{\kappa\nu\rho} \quad (1.3)$$

式中： l 为体系的特征长度； T 为温度，K； dT/dx 为经过自由表面的温度梯度； κ 为热扩散系数； ν 为运动黏度； ρ 为密度。

在低 Marangoni 数时，表面熔体流动层呈薄片状。经过 Ma 的一个临界数值后，流动特征改变，性质上变成时间依赖性的（即振动的和湍流的）。例如，在利用悬浮区工艺制备金属晶体的生成过程中出现掺杂物的条痕这一现象。

1.2 纯金属表面张力与其他物理参数的关系

纯熔融金属的表面张力依赖于作用在相邻原子之间黏附力的强度，并与该金属材料的其他物理化学性质有关联。必须强调的是，这些因素都只适用于不含有高表面活性物质的纯金属材料。如果有少量这些高表面活性物质存在，就会对其表面张力值产生显著的影响，但对于该金属体相的性质影响不大。

为关联纯金属表面张力与其他性质（如气化热、压缩率、热膨胀、剪切黏度等）的关系，已进行不少尝试，但只取得有限的成果。从相关实验数据的检验中明显看出，熔融金属的表面张力随着熔点的上升有增加的趋势。图 1.1 给出实验测量得到的不同纯金属熔点 T_m (K) 时表面张力值的相对分布图。虽然表面张力 σ 值遵循随熔点 T_m 的升高有增大的趋势，但如图 1.1 所示，所有实验点的分散性很大，这表明如果 σ 与 T_m 之间存在某种关系，可能还涉及其他系数。

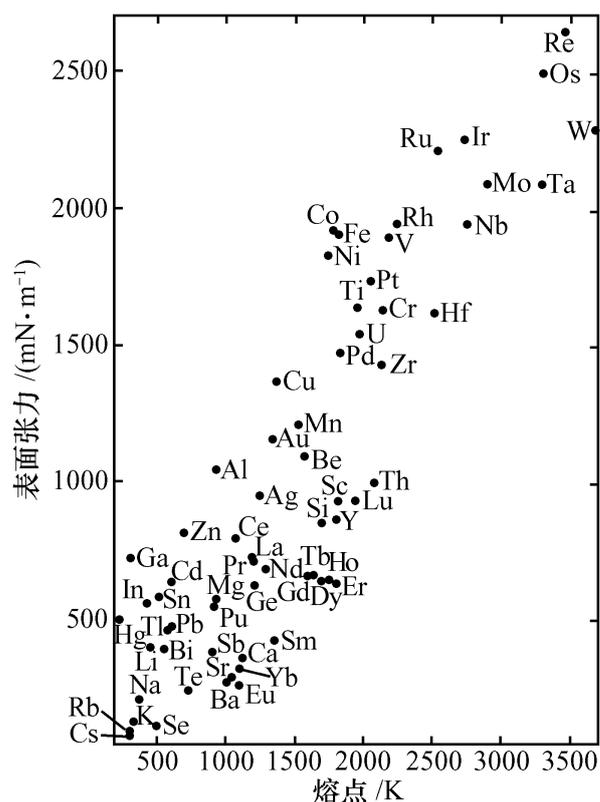


图 1.1 不同金属熔点时的表面张力值

从经验理论出发，Reynolds 等提出

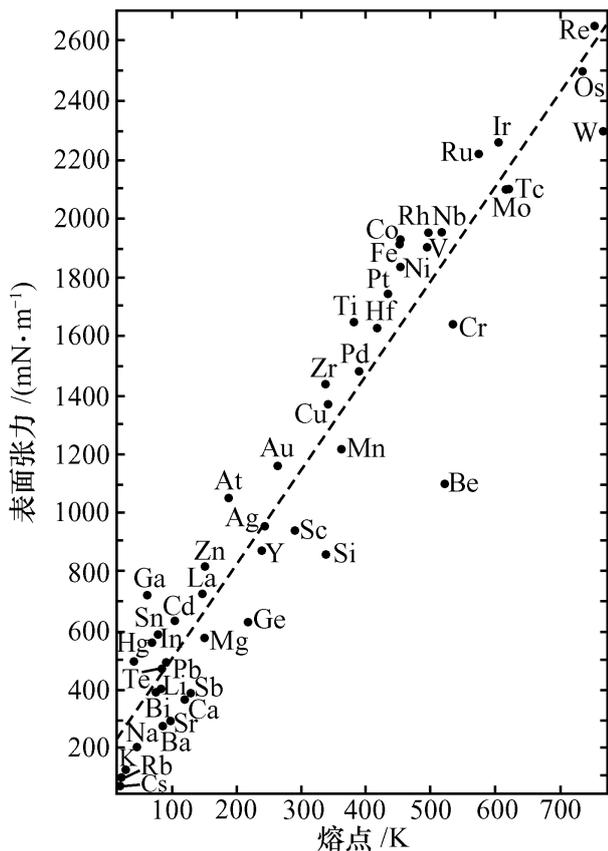


图 1.2 熔融金属的 σ_m 值与 $T_m/V_m^{2/3}$ 的关系

σ_m 应与比率 T_m/n_0^2 呈线性关系，这里 n_0 是最近相邻粒子间距。以 15 种纯金属的实验测定数据为基础，得出了“最适合的”线性关联式为

$$\sigma_m = 760 + 4.77 \left[\frac{T_m}{n_0^2} \right] \quad (1.4)$$

由相对分子质量和特征体积的结果得出分子体积 V_T ，是指 1 mol 熔体在温度 T 时所占有的体积。因数 $V_m^{2/3}$ 是在熔点时摩尔表面积的量度标准，与此温度下摩尔表面能相关联。图 1.2 给出不同熔融金属的 σ_m 值与 $T_m/V_m^{2/3}$ 的关系图，表明这两个变量之间有合理的线性相关性。

Skapski 导出 σ_m 与单位摩尔表面积上气化热间的经验关系式为

$$\sigma_m = Q \frac{\Delta H_{\text{vap}}^0}{V_m^{2/3}} \quad (1.5)$$

式中： ΔH_{vap}^0 是温度为 0K 时的气化热； Q 为常数。

基于 Miedema 和 Boom 提供的 ΔH_{vap}^0 和 $V_m^{2/3}$ 数据（图 1.3），特别是对于导体金属，与式（1.5）有合理的关联性。但式（1.5）与非导体金属的关联性并不明显。

Miedema 和 Boom 进一步发展了 Skapski 的研究结果，根据 Wigner-Seitz 模型，认为对于纯金属的 ΔH_{vap}^0 和 σ 值都应和原子单元组织（atomic cell）边界处的电子密度 n_{ws} 呈线性关系。图 1.4 给出用 Miedema 和 Boom 的实验数据 σ_m 值对适当的 n_{ws} 值绘制的图，表明大体上呈近似线性关系。但是导体金属（实线）与非导体金属（虚线）所呈现的趋势有一些区别。图 1.4 中所用 n_{ws} 值实际上是与固态金属相符合的，但大体上与熔融金

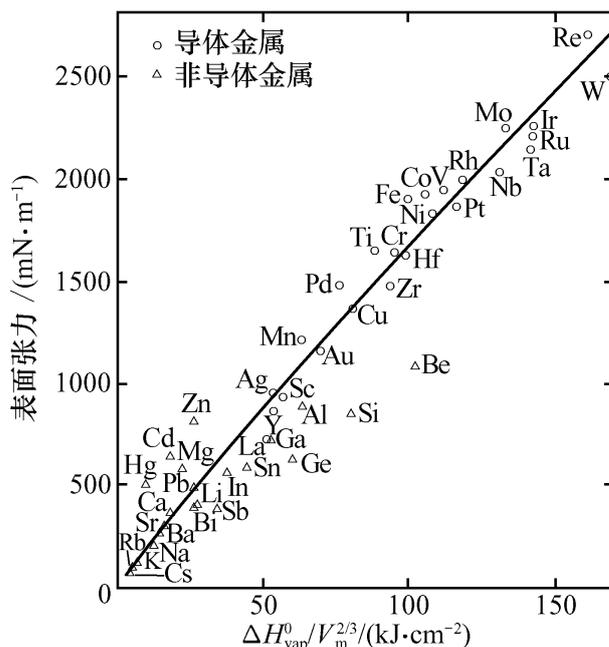


图 1.3 不同熔融金属熔点处的表面张力值与 $\Delta H_{\text{vap}}^0/V_m^{2/3}$ 因数的关系

属的差别很小，因为熔化时摩尔体积的变化并不大。

为预测添加物对纯金属表面活性的影响，Nizhenko 和 Eremenko 引入了完备势垒 (full potential barrier) 参数 ψ ，并与纯金属结合能相关联， ψ 定义为

$$\psi = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} \left[\frac{\rho_L Z}{M} \right]^{2/3} + \Phi \quad (1.6)$$

式中： \hbar 为普朗克常量； m 为电子质量； M 为相对分子质量； N 为阿伏伽德罗常量； Z 为自由电子数量； Φ 为功函数。此关系式由两个能量项组成：第一项是费米 (Fermi) 最大能级，即 0K 时金属中最活泼电子的能量；第二项是电子做功函数，代表在金属/真空界面一个电子在费米层为克服势垒需要得到的最小能量。

Nizhenko 和 Eremenko 制表得出 ψ 与熔点、升华热、硬度、表面张力等性质相关联的不同黏着力之间的关系，所有这些性质都是随 ψ 的增大而增大。图 1.5 显示根据 Nizhenko 和 Eremenko 给出的 ψ 数据绘制出的 $\sigma_m - \psi$ 曲线，通过计算认为符合平方关系。

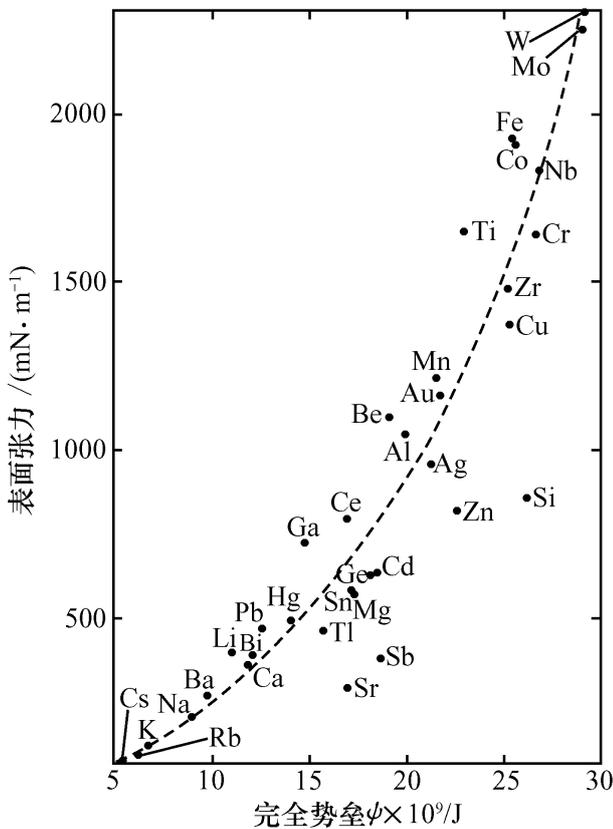


图 1.5 不同熔融金属的熔点处表面张力值与完备势垒因数 ψ 的关系

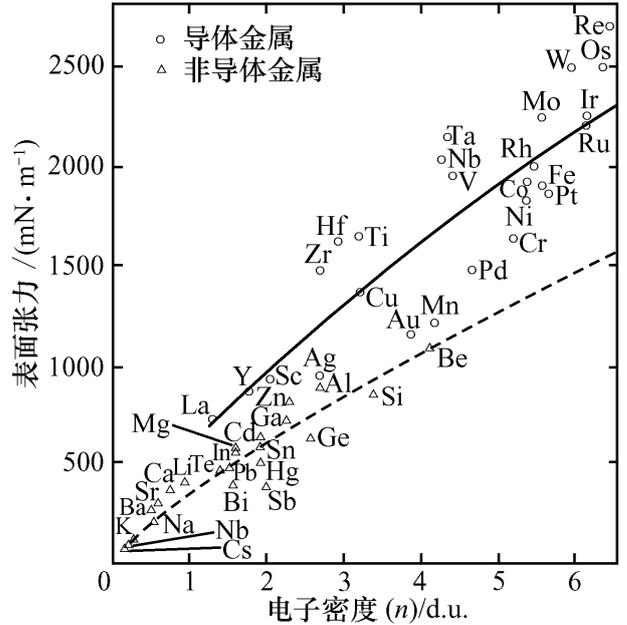


图 1.4 不同熔融金属熔点处的表面张力值与电子密度因数 n 的关系
(1 d. u. = 6×10^{22} 个 $\cdot \text{cm}^{-3}$)

质相关联的不同黏着力之间的关系，所有这些性质都是随 ψ 的增大而增大。图 1.5 显示根据 Nizhenko 和 Eremenko 给出的 ψ 数据绘制出的 $\sigma_m - \psi$ 曲线，通过计算认为符合平方关系。

为关联 σ 值与临界温度 T_c 和沸点 T_b 的关系，Chhabra 使用最初为预测非极性液体表面张力的半经验方法，结果表明也适用于熔态金属，提出了一个存在于变形的表面张力 σ' 和变形的温度 T' 之间的特殊关系式

$$\sigma' = \left(\frac{\sigma}{T} \right) \left(\frac{T_b}{\sigma_b} \right)$$

$$T' = \frac{\left(\frac{T_c}{T} \right) - 1}{\left(\frac{T_c}{T_b} \right) - 1} \quad (1.7)$$

式中： T_b 为沸点，K； T_c 为临界温度，

K; σ 为温度 T 时的表面张力; σ_b 为沸点时的表面张力。只有少数有限数量的金属能够得到可靠的 T_c 和 T_b 值。Chhabra 选用 16 种金属的数据, 得出 σ' 与 T' 为线性关系, 推导出式 (1.8) (相关系数为 0.996)

$$\sigma' = 0.9557 T' + 0.0424 \quad (1.8)$$

Golubkov 和 Nisel'son 指出, 对于熔融金属, 等张比容 P 与等黏比容 R 之间呈线性关系, 得出等张比容为

$$P = \frac{\sigma^{1/4} M}{\Delta\rho} \approx \frac{\sigma^{1/4} M}{\rho_L} \quad (1.9)$$

等黏比容为

$$R = \frac{(10\mu)^{1/8} M}{(\rho_L + 2\rho_v)} \approx \frac{(10\mu)^{1/8} M}{\rho_L} \quad (1.10)$$

式中: μ 为运动黏度; ρ_L 为熔态金属的密度; ρ_v 为气体 (或蒸气) 密度。

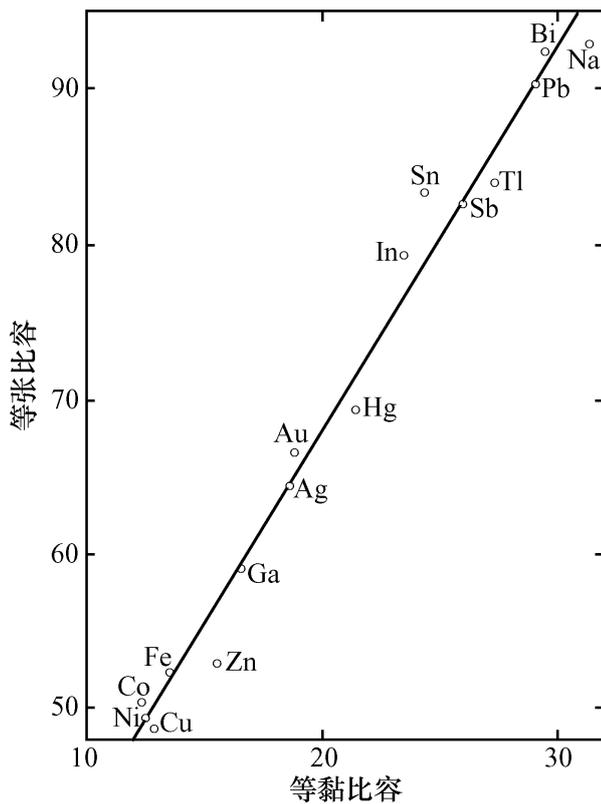


图 1.6 部分熔融金属熔点处的等张比容 P 与等黏比容 R 之间的关系

图 1.6 给出某些熔融金属的线性 $P-R$ 关系图。Golubkov 和 Nisel'son 强调该关系是由熔融金属得到的, 与具有非金属键的物质 (如有机化合物、熔渣等) 不同, 它们并不在此区域内, 相应地, 在 $R=0$ 处对于 P 值有一个统计意义上的数值。这种差异有可能是由于存在于熔融金属中的自由电子的动能引起的。Golubkov 等还关联了表面张力与黏度的关系, 在 Bachinskii 的公式中考虑了变量等张比容 P 与常数 ω , 将摩尔体积与流动性相关联为

$$\frac{M}{\rho_L} = \frac{c}{\mu} + \omega \quad (1.11)$$

式中: c 和 ω 为常数。

再次得出 $P-\omega$ 曲线的直线关系图, 也与其他非金属材料不同, 它们并不在此区域内。用等张比容 P 对分子速率 U 绘图, 对熔融金属也出现了相似的结果, 其中 U 定义为 $u^{1/3} M/\rho$, u 是光在介质中的速率。

熔融金属的表面张力值随着元素的电子数 (即中性原子的电子数) 有变化。如图 1.7 所示, 随着金属的原子序数增加, 熔点处的 σ 值呈周期性变化。对于第

I 主族金属，在个体上它们的电子结构不同于惰性气体，具有最低的表面张力值。作为每一周期的大致规律，金属的电子结构与惰性气体相差越大， σ 值就越大。很明显导体金属具有表面张力的最大值，其原因是内层为未充满的电子层。

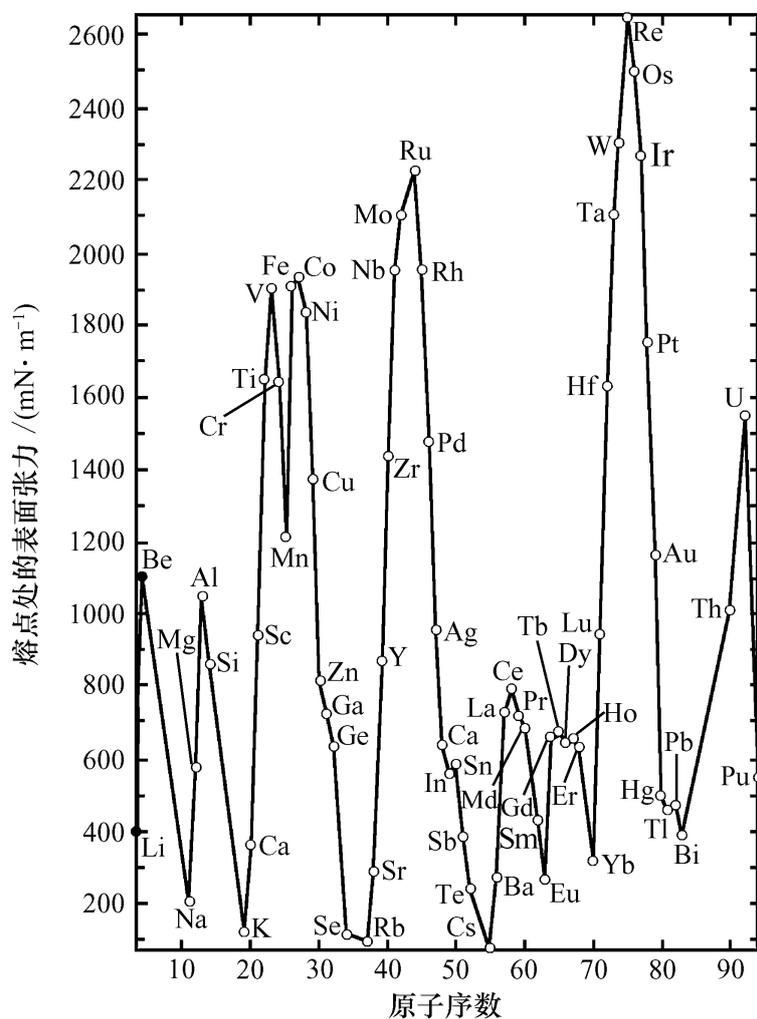


图 1.7 熔融金属熔点处的表面张力值与元素原子序数的关系

参 考 文 献

- 顾惕人, 朱瑛瑶, 李外朗等. 1999. 表面化学. 北京: 科学出版社
 江龙. 2001. 胶体化学概论. 北京: 科学出版社
 王常珍. 2001. 冶金物理化学研究方法. 北京: 冶金工业出版社
 Keene B J. 1993. International Materials Reviews, 38 (4): 157~191

第 2 章 金属表面张力的测定方法

表面张力的测量方法很多，总体上可分为动态法和静态法两类。动态法是以测量决定某一过程特征的数值来计算表面张力，主要有毛细管波法和振荡射流法。通常在溶液表面张力随时间变化较快时需要用动态法测量，如用振荡射流法测定的时间变化可以小到 1ms 左右。在现阶段，动态法测量表面张力还不完善，测量误差较大，因而实际应用的很少。静态法测量表面张力是根据测定液体某一状态下的某些特征数值来计算得到表面张力。主要的方法有毛细管上升法、旋滴法、滴重法、最大泡压法、拉筒法、插入法、液滴外形法（包括静滴法和悬滴法）和电磁悬浮法等，蔡文娟等发明的变颈法可以同时测量熔体密度和表面张力。常温或低于 200°C 下的液体表面张力测量方法较多，也容易进行。但是，对于熔融金属，由于在 $500\sim 1700^\circ\text{C}$ 的高温下进行，增加了测量的难度和复杂程度，应用较广泛的测量方法主要有最大泡压法、电磁悬浮法、拉筒法和静滴法。

2.1 最大泡压法和液滴中的最大压力法

最大泡压法（MBP method）由 Simon 于 1851 年提出，后由 Canter、Jaeger 分别从理论和实用角度加以发展。这种方法可以认为是通过实验创造新表面的非动力学方法。图 2.1 (a) 给出传统最大泡压法（MBP）的实验装置示意图。对

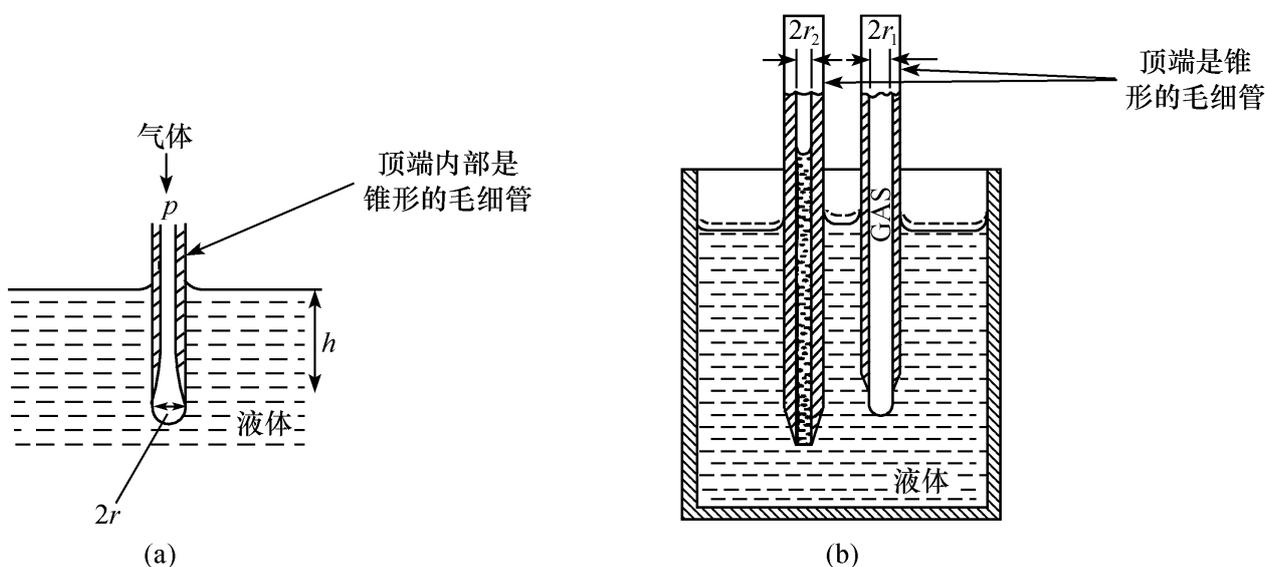


图 2.1 最大泡压法测量表面张力示意图

(a) 单毛细管；(b) 双毛细管

最大压力法 (MPD method) 研究相对较少, 它与 MBP 原理相似, 只是气相和液相所起作用相互变换了, 即压力作用于液体内部, 迫使液体经由毛细管进入气相。

最大泡压法的实验步骤是: 将已知半径 r 毛细管插入密度为 ρ 的待测液体内部, 插入深度为 h , 再向管中缓慢地通入惰性气体, 随着吹入气体压力的增大, 气泡逐渐长大, 当气泡恰好是半球时, 气泡半径等于 r , 气泡内的压力达到最大值, 毛细管内气体压力 p 等于毛细附加力与毛细管端部处液体静压力之和, 此时通过测量气泡压力, 计算得到液体的表面张力值。

当气泡半径等于 r , 毛细管内弯曲液面的两个主曲率半径相等, 则服从 Laplace 关系式, 气泡离开时的压力 p_r 为

$$p_r = 2\sigma/r$$

若毛细管尖浸入液体深为 h , 气泡离开时该点的总压 p_{\max} 为

$$p_{\max} = p_r + \rho gh = 2\sigma/r + \rho gh \quad (2.1)$$

式中: ρ 为液相和气相的密度差; g 为重力加速度。

在式 (2.1) 中, p_{\max} 随 h 的变化呈线性, σ 可通过在 p_{\max} 轴的截距外推得到, 该点 $p_{\max} = p_\sigma$, 因此

$$\sigma = \frac{r}{2} (p_{\max})_{h=0}$$

液体密度可由直线的斜率 (ρg) 得到。

使用的传统毛细管具有方形底端, 足够的壁厚使得尖端内、外半径有明显差别, 代入式 (2.1) 中的 r 的精确值取决于接触角 θ 。为提高精确性, 可采用特别的毛细管。这些毛细管的末端去角并磨光制成光滑管壁, 逐渐缩小至孔口, 并使其在该点的内外径可以认为相等。毛细管可以构造成内锥形 [图 2.1 (a)] 或外锥形 [图 2.1 (b)]。后者的设计比较容易组建, 但不容易适应实验范围, 因为在气泡离开前, 在逐渐缩小的壁中会出现明显的运动上升趋势。

式 (2.1) 只适用于具有球形轮廓弯曲液面的条件下, 但在很多实际情况中, 毛细管的直径较大, 要考虑重力的作用, 而要修正弯曲液面的形状, 需要考虑相对于球状的偏差。广泛应用的修正式是由 Schrödinger 导出的近似式

$$\sigma = \frac{p_\sigma r}{2} \left[1 - \frac{2}{3} \left[\frac{r\rho g}{p_\sigma} \right] - \frac{1}{6} \left[\frac{r\rho g}{p_\sigma} \right] - \frac{1}{6} \left[\frac{r\rho g}{p_\sigma} \right]^2 \right] \quad (2.2)$$

已证实 Schrödinger 式对于体系中 $r/a < 0.2$ 的情况下是准确的, 其中 $a = (2\sigma/\rho g)^{1/2}$ 。

在 MBP 方法中, 气泡形成的速率很重要, 气泡形成速率高会引起结果的不准确。对于高黏度液体, 释放气泡所需的压力更大地依赖于气泡形成速率, 要获得高精度, 一般气泡形成速率为每 1~2min 一个气泡。单毛细管方法实验中的一个固有问题是精确地确定深度 h , 即毛细管浸入流体表面的深度。由于

考虑到由于毛细管的插入和气泡的生成而引起的液体移动（ h 改变）和由于热膨胀引起的相应尺寸的变化，还需要做适当的修正。

对于弯曲液面非球形的影响，Sugden 提出了更精确的处理方法。基于 Bashforth 和 Adams 建立的数据表格，连同数值计算，Sugden 发展了用因数表来确定 σ 的方法，这对于 r/a 值在 $0\sim 1.5$ 范围内计算 σ 值是很有效的。通过一系列近似处理过程，用因数表得到 a 的精确值，进而得出 σ 值。Sugden 的方法，是包括使用两个半径已知但却不同的毛细管，同时浸入相同深度的流体中。这一过程可以省去测量浸入深度的精确值。还对双毛细管法进行了一些改进，例如，相同半径的两个毛细管浸入不同深度，或者不同半径的管浸入相同深度 [图 2.1 (b)]。应该注意的是，在高温情况下，大多数的测量方法使用 Schrödinger 近似式 [式 (2.2)]，通常被认为是准确的，而且相对于较复杂的 Sugden 方法更为适用。

最大泡压法测量表面张力的应用比较广泛，但测量精度较难控制。该方法可用于测量熔融金属、窑炉中的熔体等不易接近或需远距离操作的熔体的表面张力，还可以用来测量不同深度的鼓泡压力及熔体的密度。该方法对实验设备的依赖大，而且由于最大泡压法处理的是一种极限情况，只有在毛细管很细时才行，要求 $r/a < 0.05$ (r 是毛细管半径， a 是毛细常数)。当 Δp 达到极值时，气泡的形状如果偏离半球形会引起大的误差，同时，由于出泡速度快，不能观察熔体界面变化情况。在实验过程中，很难控制吹入气体的速度，不断生成的气泡容易对生成的液滴面平衡产生干扰，而且插入的毛细管端面光洁程度以及与熔体的润湿性等界面效应，都对测试气泡的形成有很大影响。这些问题是最大泡压法测量表面张力时难以克服的，也就约束了该方法的进一步发展。

2.2 毛细管上升法

毛细管上升法 (capillary rise, CR) 通常用于测定有机液体的表面张力，由于受装置自身固有的限制，很少用于熔融金属体系表面张力的测量。一般说来，

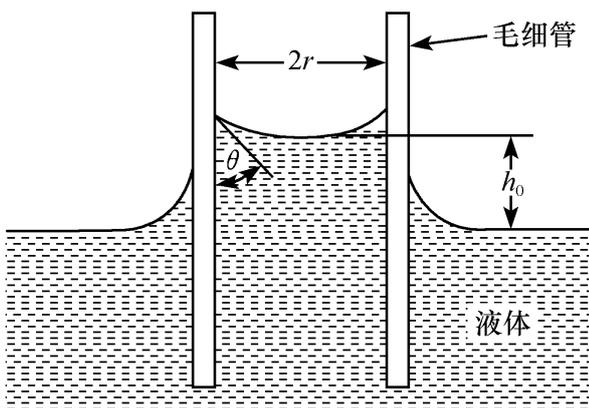


图 2.2 毛细管上升法测定表面张力的示意图

局限于容器壁间的液体自由表面将会弯曲，服从于 Laplace 公式，经由液/气界面存在一个压差，此压差的大小与主曲率半径有关。若半径为 r 的毛细管浸入密度为 ρ_L 的液池中，毛细管中就会产生液体的弯曲液面，此弯曲液面存在于液池中液体表面层的上面或下面，将主要取决于润湿环境。图 2.2 给出毛细管中液体润湿 ($\theta < 90^\circ$) 的情况。在平衡高

度 h ，液体柱的静压等于经过弯曲液面的压差，即形成球形轮廓的一个弯曲液面

$$2\sigma/R = h_0 g\Delta\rho \approx h_0 g\rho_L$$

式中： R 为曲率半径； $\Delta\rho$ 为液体与气体的密度差。

在一般情况下，将球状弯曲液面的曲率半径与毛细管半径相关联

$$R = r/\cos\theta$$

因此， $\sigma = \left[\frac{h_0 g\rho_L r}{2\cos\theta} \right]$ 。对于不润湿体系，如汞/玻璃，液体弯曲液面是凸的，毛细管中平衡位置低于液池（毛细管压低）表层。显然，在这种情况下，由于汞金属不透明， h_0 的测量要比润湿体系困难很多。

当 $\theta=0^\circ$ 时，得到 σ 的最精确值，也就是说没有不准确的 $\cos\theta$ 。在实际情况中，毛细管会有一个圆形的交叉地带，沿着整个有效长度具有一致的已知直径。另外，由于需要观测弯曲液面的外形，毛细管必须是透明的，这就限制了材料的选择性。例如，许多熔融金属与玻璃或石英在化学上是不相容的。

2.3 滴外形法

滴外形法，顾名思义就是根据液滴的外形来确定表面张力和接触角的方法。该法试样用量少、设备简单、操作方便，可以观察表面张力随时间的变化。特别是近 20 年来，应用现代数字化技术，使滴外形法取得了很大的发展，备受人们的重视。滴外形法包括悬滴法（pendant drop method, PD）和静滴法（sessile drop method, SD）。

2.3.1 静滴法

静滴法是根据在水平基板上，自然形成的液滴形状计算表面张力。图 2.3 给出液滴在基板上稳定平衡形状示意图。

可用 Young-Laplace 方程描述液滴外形和液滴表面压力与表面张力的关系

$$\Delta p = \sigma \cdot \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right]$$

式中： σ 为表面张力； R_1 和 R_2 表示液滴曲面主要曲率半径； Δp 为液滴表面压力差。

Young-Laplace 方程可变化为

$$\sigma \cdot \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] = p_0 + \Delta\rho g z \quad (2.3)$$

式中： $\Delta\rho$ 为液相和气相的密度差； g 为重力

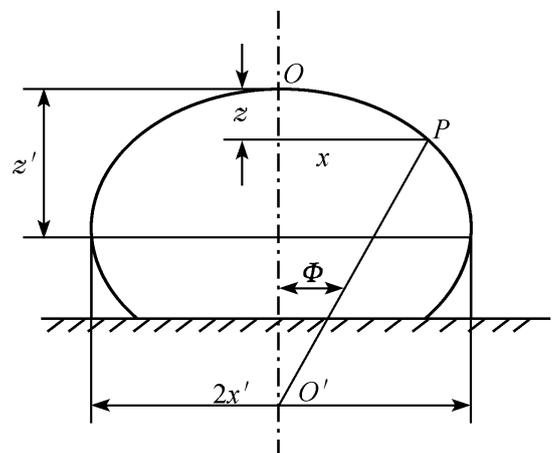


图 2.3 静滴法实验样品
平衡状态示意图

加速度； p_0 为顶点 O 处的静压力； z 为以液滴顶点 O 为原点，液滴表面上任意一点 P 的垂直坐标；在液滴顶点 O 处， $z=0$ ， $R_1=R_2=b$ ，即 $p_0=2\sigma/b$ 。 Φ 为 P 点水平坐标轴和过 P 点的法线 PO' 与对称轴的夹角，即 $R_2=x/\sin\Phi$ 。

为求解方便，引入校正因子 β ，定义为

$$\beta = \rho g b^2 / \sigma \quad (2.4)$$

得到

$$\frac{1}{R_1/b} + \frac{\sin\Phi}{x/b} = 2 + \frac{z}{b} \beta \quad (2.5)$$

式 (2.5) 是静滴法根据液滴外形计算表面张力的基本方程。对该方程的求解方法经历了两个不同的发展阶段，即手工获取数据计算阶段和计算机自动获取数据数字化处理阶段。

1. 手工获取数据计算阶段

以 Bashforth-Adams 表最为重要。Bashforth 和 Adams 计算不同的 β 和 Φ 值对应的 x/b 、 z/b 、 x/z 的数值，并制成计算表。将实验中摄得的液滴轮廓放大后，测量 $\Phi=90^\circ$ 时的 x 及 z 值，即液滴的最大水平截面半径 $x_{\text{最大}}$ 和由此截面到液滴顶点的垂直距离 $z_{\text{最大}}$ 的值。利用计算表，查得 $\Phi=90^\circ$ 时的 x/z 值再对应得到 β ；再查得 $\Phi=90^\circ$ 时，与 β 相对应的 b 值。将 β 和 b 值代入公式 $\sigma = \Delta\rho g b^2 / \beta$ 中，可计算得到表面张力 σ 的值。

实验误差的来源总是与数据的获取和处理过程有很大关系。在数据获得和计算处理过程中，手工处理的方法是将液滴表面参数简化为几个与 Bashforth-Adams 表格兼容的预取的关键点，要求关键点的选取的准确度很高。同时，为获得接触角的值，接触角在三相相交的接触位置也必须准确测定。实验用照相机摄得液滴外形照片，再人工用尺子量取所需数据，该方法不能满足测量精度的要求，在很大程度上限制了静滴法的广泛应用。

在手工获得数据处理阶段，利用 Bashforth-Adams 计算表处理数据的方法较繁琐，测量过程复杂，且费时费力，摄得的液滴外形照片一旦收缩变形，会加大液滴外形判断的误差。整个获取数据处理过程人为因素多，精确度在很大程度上依赖观测者的个人技巧。

许多科研工作者在 Bashforth-Adams 表基础上，为简化计算方法和扩大适用范围，研究出其他一些计算公式和相应的计算表。但这些简化过程对实验结果的精确度也会带来影响。

2. 计算机自动获取数据数字化处理阶段

近代计算机数字化技术的进展，给静滴法的发展带来了契机。现代数码图像

处理技术与传统静滴法相结合,使静滴法测量表面张力和接触角实现自动化,为研究工作提供了很好的实验基础。测量过程简化为用改进的高分辨率 CCD 数码相机摄得高清晰度的液滴轮廓图像,并直接输入到计算机中,编写特定的轮廓图像处理程序,就可计算得到液滴的表面张力和接触角值。

Girault 等最早将数字化图像处理技术引入到静滴法测量表面张力接触角的实验分析中。Rotenberg 等用轴称滴形分析 (axisymmetric drop shape analysis, ADSA) 技术,通过 Newton-Raphson 迭代算法实现了图像轮廓曲线拟合处理,称之为轴称滴形轮廓法 (ADSA-P),Anastasiadis 等报道用更新的算法轴称滴形直径法 (ADSA-CD) 也成功测定了表面张力和接触角值。

数字化计算机处理液滴图像技术有着明显的优势,简化了手工的照相洗像和手工测量图像参数的过程,实现了数据的自动化采集和处理,消除了人为因素的实验误差,增大了测量的量程范围和测量条件。大大促进了静滴法在测量研究中的应用,也将在界面及相关学科中发挥巨大作用。

2.3.2 悬滴法

当液滴自由悬挂于毛细管的孔口时,它的形状大体如图 2.4 所示。悬滴形状结构由作用于体系中表面张力与重力的平衡结果得到。悬滴法实际是一种倒转的静滴法,可由式 (2.3) 来进行数学表述,按 Bashforth 和 Adams 的规定,形状因子 β 的符号为负。Bashforth 和 Adams 对于静滴法的分析模式同样适用于悬滴法,但是在获得某些尺寸的大小时 [如式 (2-6) 中的 b ,在端点处的曲率半径] 存在实际困难。为解决此问题,Andreas 等提出引入第二个形状因子 S ,通过赤道的直径 d_e 与高于端点 d_e 处的直径 d_s (图 2.4) 的比率得出,即

$$S = d_e / d_s$$

同时,引入第三个形状因数 H ,定义为

$$H = \beta \left[\frac{d_e}{b} \right]^2 = \frac{\rho g d_e^2}{\sigma} \quad (2.6)$$

从而建立一系列的表格,用以关联 S 值。相应的 H 值由表格中查到,代入式 (2.6) 得出比率 ρ/σ 。因此若精确已知 ρ ,则可求到 σ 。

同静滴法一样,可以应用计算机曲线拟合技术处理悬滴法的图像。通过使用影像图像规则,Girault 等通过表面轮廓某点的位置,确定了在主曲率半径为无穷处这一点的有机液体的 σ ,这样的

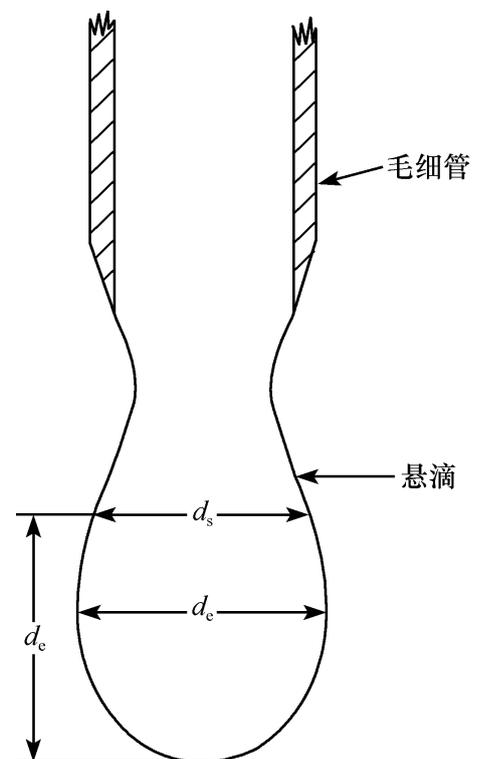


图 2.4 悬滴法测定表面张力示意图

数学处理会多少简化一些。用手工难以确定弯曲点，但通过影像图像可确定表面上很多点的相应位置，弯曲点相邻区域的液滴轮廓能够很好地与多项式相匹配。

悬滴法也有应用上的问题。例如，可能出现化学相容性问题、需要准确的光学校正以及相对小尺寸的精确测量方法等。另外，测定中任何不稳定因素都有可能使液滴脱离管口。在实验中可测量 σ 的温度范围，通常比用静滴法能得到的小得多。悬滴法的一个优点是，通过在相同材料的小杆末端制造一个液滴，避免了液体与容器间出现化学相容性。但是，这常涉及集中热源的使用。例如，电子或激光束，有可能出现稳定性问题和确定液滴温度的困难。

2.4 滴重法

滴重法 (drop weight method, DW) 的实验基础是在毛细管末端缓慢制造一个液滴，液滴不断增大直到最后脱离，被容器收集。多次重复此过程，直到积累足够的量，足以确定每个液滴平均质量的值。在理想环境中，脱离点上作用于液滴的重力等价于相对的表面张力，并与 Tate 定律一致，即

$$m_{\text{ideal}} = 2\pi r\sigma$$

式中： r 为毛细管半径。

在实际情况下，液滴的形成和分离是一个复杂的过程，液滴的实际质量总是小于“理想”质量。随着液滴长大，液滴与毛细管之间的颈一直伸长，直到最后无法支撑生成的液滴。通常液滴会过早脱落，并伴随有一个或两个非常小的从颈处断裂产生的从属液滴（稳定球体）。颈处的一些液体依然连着毛细管。Harkins 和 Brown 建立了经验性的确定因数 f 的表格，纠正液滴的观察质量 m 与理想质量之间的差异，并可通过 Tate 定律预测，即

$$m = 2\pi r\sigma f$$

与其他方法提出的确定 σ 的纠正因子相同， f 值是通过低表面张力、低密度的已知液体得出的（如水、有机熔体）， f 值的应用能否延伸到测量高密度和高表面张力的熔体（如金属）还没有完全肯定。 f 值是比率 $r/V^{1/3}$ 的函数（其中 V 是液滴体积）。一般步骤是通过液滴质量确定 V （若密度是相当准确的），从关联 f 和 $r/V^{1/3}$ 的表中确定相应的 f 值。纠正因子的大小可以是实际值，通常是测量参数的 35%~40%。对于毛细管的尺寸，理论上是选择 $r/V^{1/3}$ 在 0.6~1.2 之间，因为 f 的变化在此范围内最小。为减小润湿角所带来的问题，在泡压法 (MBP) 和悬滴法 (PD) 中是使用逐渐变细的管。

滴重法属于有效的非动力学过程，特别在脱离前的最后阶段，缓慢形成液滴是很重要的。通常是通过调节毛细管上液体主体的压力来控制液滴的生成速率。对于高温测定，可通过改变熔化尖部已知半径的杆来制造液滴。这就避免了使用

容器管而可能引起的污染，但也会带来其他问题。例如，需要特殊技术限制杆尖部的熔化区域、液滴生成速率较难控制、温度范围局限于临近熔点的区域以及由于膨胀和局部气化会改变液/固界面处杆的半径。

2.5 脱离或最大拉力法

用脱离法 (detachment method) 确定 σ 值是基于测定从一种液体的表面拉出另一个物体所需要施加的最大力。测量用的物体形状可以有多种形式，如环状、薄片、杆和空圆筒形。当物体从液面慢慢拉起时，若润湿状态良好，则液体的弯曲液面与底部黏着；当物体撤回时，液体的表面张力会对它们有向下的拉力；当达到弯曲液面的破坏点时，把物体拉离表面所需的力经过一个最大值，通过测量这个最大力就可以计算得到 σ 值。

在高温条件下此方法通常使用中空的圆筒来测量最大拉力。薄壁圆筒管的一端连接有一个连续记录的天平，相反一端的边缘刚好浸入金属熔体表面以下 [图 2.5 (a)]。随着液层缓慢降低，弯曲液面接触到圆筒边缘，就会逐渐延展 [图 2.5 (b)]，直到最后断开。由天平记录的最大过剩质量为 m_{\max} ，这样 σ 值可由式 (2.7) 计算得出

$$\sigma = \frac{m_{\max} g}{4\pi r} F \quad (2.7)$$

式中： r 为圆筒平均直径； F 为一个纠正因子，与弯曲液面的形状和圆筒的尺寸有关。

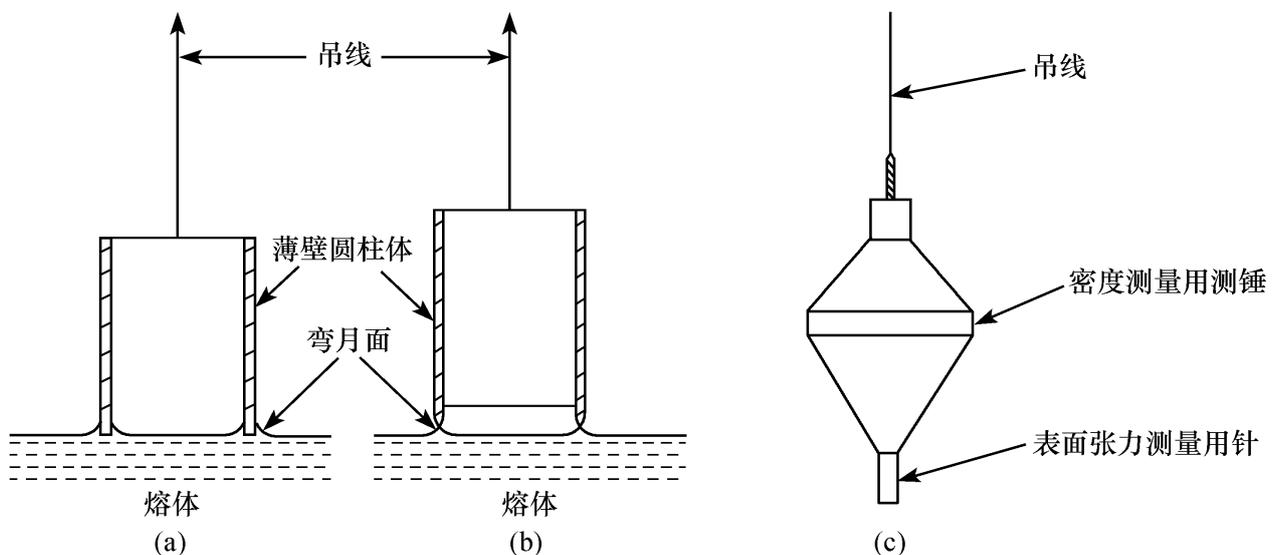


图 2.5 最大拉力法测定表面张力的示意图

(a) 接触熔体边缘的圆柱体；(b) 从熔体表面拉出的圆柱体，在脱离时呈现黏滞弯液面；

(c) 由 Janz 和 Lorenz 提出的用以测定表面张力和密度的实验装置

因子 F 的确定, 是通过用已知 σ 值的熔体系统来校准, 或用 Verschaffelt 得出的较为繁琐的经验公式来进行校准。在高温条件下, 由于热膨胀引起的尺寸变化是允许的。关于熔体对圆管润湿的唯一准则是, 在液/固界面的黏着必须充分保证在弯曲液面内发生断开。当处理高黏度液体时, 需要在式 (2.7) 中引入附加的纠正项。

对于熔盐体系的测量通常是使用由 Janz 和 Lorenz 提出的大头针脱离法。该大头针有一个圆形的低平面 (直径约 1mm), 是一种特殊浮子的实验装置 [图 2.5 (c)], 利用阿基米德定律原理, 在相同实验条件下测得熔体的密度, 该体系用已知 σ 值的液体进行校正。

Wilhelmy 测定了吊片从液面拉脱时的最大拉力, 故也称为吊片法。Dognan 和 Abribat 改进了该方法, 用打毛的铂片测量当吊片的底边平行液面并刚好接触液面时的拉力。Timberg 和 Sondhauss 使用一圆环水平接触液面, 测量将圆环拉离液面过程中的最大拉力, 该法也称为脱环法。Du Noüy 首次使用扭力天平来测量此最大拉力。

Padday 等给出了基于最大拉力法 (maximum pull method) 测量 σ 方法的详细内容, 作用于一个垂直杆, 在液体表面支撑一个稳定的弯曲液面。

对于完全润湿体系 ($\theta=0^\circ$), 可用脱离法的改进方法进行测量, 从液体中缓慢撤出一个倒置的圆锥, 测量作用于圆锥所需要的最大力。根据倒置的圆锥结构, 当获取最大力时, 圆锥顶部仍浸入液面以下。圆锥法相对于其他最大拉力 (脱离) 方法具有独特的优点, 因为表面张力与表面过剩力 (用最大过剩总量表示) 之间有以下的简单关系

$$\sigma = \rho g \left[\frac{m_{\max}}{C} \right]^{2/3}$$

式中: C 为圆锥常数, 取决于顶角, 由已知 σ 的液体校正得到。此方法已成功应用于离子氧化物熔盐体系表面张力的测量。

最大拉力法或脱离法的应用, 一般限于液/固接触角认为是零的体系。近期进行的一些实验表明, 在同一个实验中既可以确定接触角, 又可确定表面张力。这种方法应用于电子工业研究焊接物的润湿性。实质上, 此方法是当圆筒浸入液体随后又从液体中露出时, 连续监测作用于以相同速率移动的实体上的力。该力的大小归因于表面和浮力效应, 会随着圆筒在液体中的移动一直变化。从该力对时间关系曲线的形状可以看出, 由 Laplace 公式计算的生成曲线, 对 σ 值进行合理的拟合分析计算是可以实现的。

2.6 电磁悬浮法

电磁悬浮法 (electromagnetic levitation) 是近年来发展的一种新的表面张力

测量方法，特别是随着空间技术和微重力科学的发展进一步完善，并在微重力落塔内进行了硅液表面张力的测量。在微重力环境下，由重力作用引起的沉降、浮力、自然对流和静压梯度等因素基本上消失，热传递和熔质传递过程主要受扩散和表面张力梯度流控制，凡是与熔体相关的物理化学过程都与在重力场下存在显著差异。许多重要现象和规律往往与气-液界面（表面）或液-液界面的特性密切相关。由于微重力环境的特点之一是浮力对流作用的削弱，因而对由温度、浓度差等因素造成的表面张力梯度所引起的 Marangoni 对流（也称热毛细对流，thermocapillary convection）和扩散过程的研究是微重力科学的重要组成部分。在重力场下，密度差引起的自然对流往往掩盖了 Marangoni 对流，或两者交错难以区分，因而，Marangoni 对流只有在特定的小尺度范围内才可能显现出来，如“葡萄酒的眼泪（tear of wine）”现象、焊接过程和局部熔损等。在微小重力环境中，表面张力梯度驱动的对流成为有自由面流区的主要流动形式，流动的稳定性条件及热、质分布规律与地面上大不相同，这直接决定了空间材料制备的质量。由于空间无容器接触加工技术的重要性和由表面张力梯度所引起的对流的主导地位及研究价值，Marangoni 对流的研究受到了国际微重力科学家们的普遍重视。

典型的电磁悬浮法装置示意图如图 2.6 (a) 所示。大约 0.5g 的导体材料试样放入高频感应线圈的电磁感应区内，样品在变化的磁场中由于洛伦兹（Lorentz）力的作用熔化，并悬浮在有磁场作用的空间中。体系中的微小干扰使液滴以自然频率 ω 连续旋转，这是与其表面张力相关联的。液滴的形状由高速摄像机摄录下来，测量得到的液滴振动频谱经过傅里叶变换计算得到液滴的表面

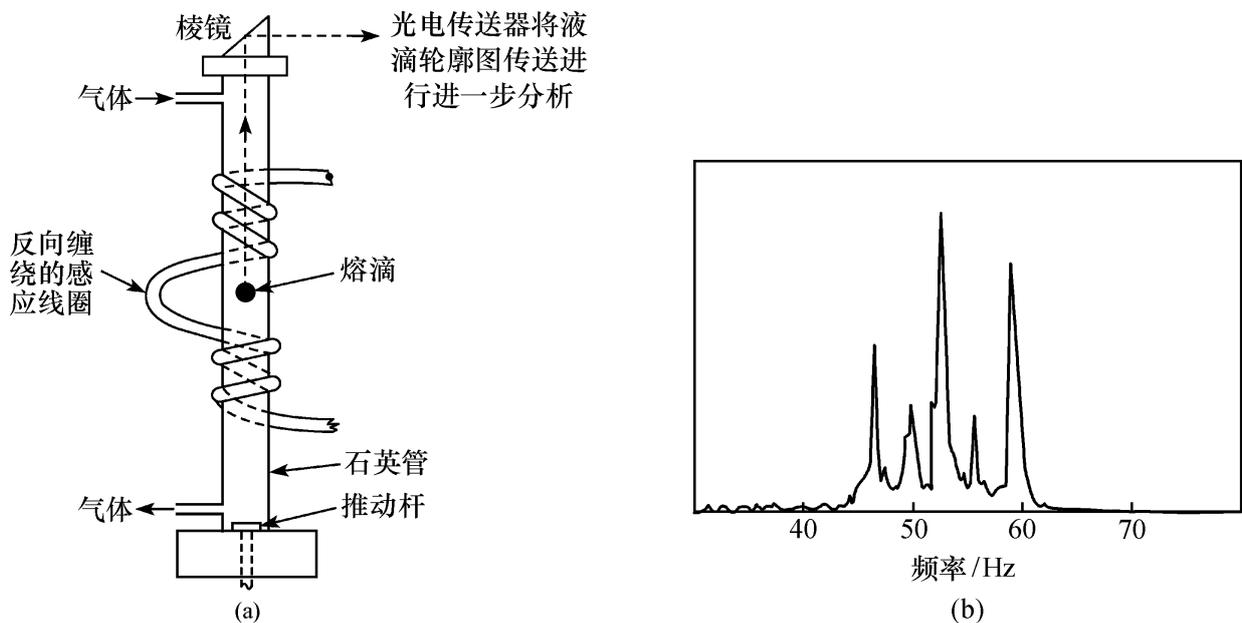


图 2.6 电磁悬浮法测量表面张力的示意图

(a) 仪器；(b) 典型的频率光谱

张力。若悬浮液滴的黏度较小，旋转幅度也较小， ω 和质量为 m 的液滴的表面张力可由 Rayleigh 公式得到

$$\sigma = \frac{3}{8} \pi m \omega^2$$

实际上，液滴是非球体的，并会有额外的振动态出现。图 2.6 (b) 是对熔铁的典型频率光谱的记录图，显示出共有 5 个主峰。Rayleigh 频率 ω 由中间峰得出，两侧各伴随有一个小峰，是由非球状和液滴的旋转而引发的其他干扰产生的。

电磁悬浮法是一种无需与容器接触的表面张力测量方法，计算时只需要知道液滴质量，而不需要测量该温度下的密度大小。因此，可用于测量要求纯度极高的熔体表面张力。液滴悬浮在磁场中避免了由于液滴接触基板和容器壁而引入的杂质，故还可以测量过冷条件下熔化液滴的表面张力。但是仍然存在由气氛环境而引入不纯物的问题，由于在体系中熔化试样是唯一的热物质，因此保证气体的高纯度是很重要的。许多金属熔体的液滴在活性气体中都会起到吸气剂的作用，由于物料的体积小，在一段时间内有可能导致严重的污染。此外，由熔化液滴振动频谱推算液滴表面张力的方法是以液滴为球体为前提的，实际上由于振动时液滴变形偏离球形也会造成较大的误差。同时，由于重力和磁力作用对液滴振动频谱本身产生影响，也造成较多的误差，而且只有在液滴电阻系数足够小的情况下，熔化样品的液滴才有可能悬浮在磁场中。因此，在地面上的测量会受到一定的限制。如果消除重力作用的影响，即在微重力条件下，精确度可以大大提高。此方法能够漂浮液滴的最大密度约为 $10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，已成功用于确定水和有机液体的 σ 值，但该测量方法用于高温条件下的测量尚待进一步发展。

2.7 测量熔体表面张力的影响因素

测量熔融金属的表面张力 σ 时，使用合适的实验条件与方法是很重要的。通常要考虑体系中熔体的润湿性。例如，对润湿性很好的体系（接触角 $\theta \approx 0^\circ$ ），应采用分离方法；对于不润湿的体系，则需要采用圆滑接触角的方法，如静滴法。

当温度升高时，反应与流动性剧烈增加，这时测量表面张力会遇到的一个主要问题是如何确定熔融金属与接触材料的化学相容性。测定过程中的任何化学反应，都会使系统处于不平衡的状态，这将会违反测定方法中的某个基本准则。另外，熔体化学组成的变化，也会引起表面张力的明显改变，特别是当引入的不纯物质是表面活性物质时。

氧是很多熔融金属的高表面活性物质，氧的少量存在就能引起表面张力的

本质性降低。图 2.7~图 2.9 分别给出是氧对熔融 Al、Cu、Fe 表面张力的影响。可以看出，氧的影响是非常明显的。为保证熔融纯金属表面张力测定数据的可靠性，减少测量体系中氧的残存量和避免设备漏气而引入空气，都是非常必要的。

一些测定表面张力 σ 的方法，如静滴法，仅需使用少量的样品。但在测定过程中，一个相对较大的连续界面会暴露在与之相接触的环境介质中，这时金属很容易与周围气氛或支撑基板发生化学反应而受到污染。因此，对于升高温度的测量方法，要特别仔细选择环境气氛与支撑物，使之能保持金属纯度与化学兼容性的条件。

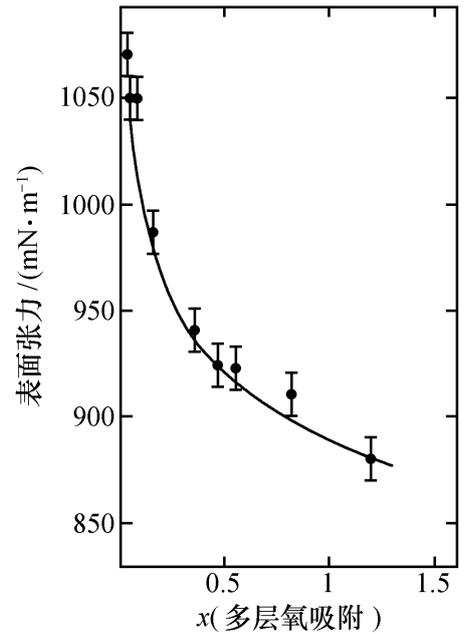


图 2.7 熔融铝表面张力随表面氧含量的变化

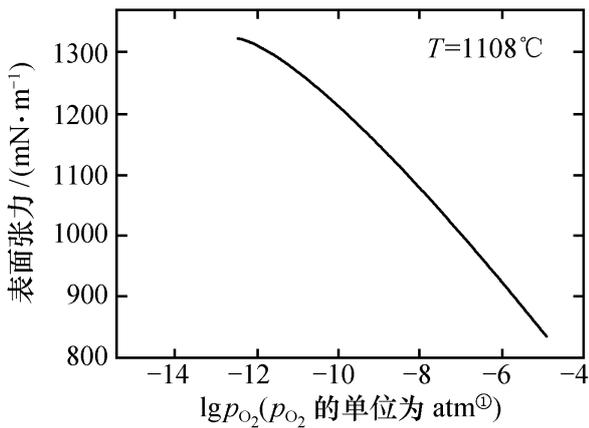


图 2.8 熔融铜表面张力随氧分压的变化

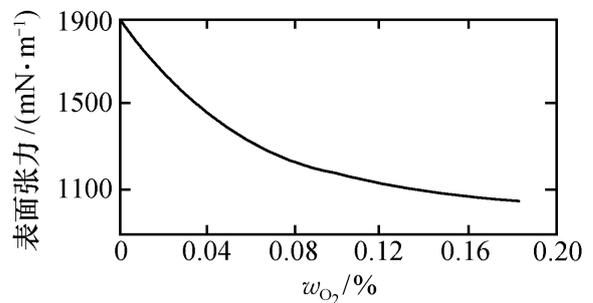


图 2.9 熔融铁表面张力随氧含量的变化

一般来说，比较合理的方法是引用文献中报道的 σ 最大值，这个值最接近于纯金属的真实值，而较小的值则可能是由于测定过程中试样被污染了。计算表面张力，经常需要知道熔体在相应温度下的密度，如果该密度值不能精确得到，再加上存在的实验误差，将导致表面张力的测定值有较大的不准确性。

在高温下测定 σ 的许多方法都是依赖于 Laplace 公式的结果，即在表面某点处关联弯曲表面或界面的过剩压 (Δp) 与主曲率半径关系

$$p_1 - p_2 = \Delta p = \sigma \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad (2.8)$$

式中： p_1 和 p_2 分别为液面凹侧和凸侧的压力。

① $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。

这是描述液滴、气泡等凸液面平衡形态的基本公式。式(2.8)的分析表明：
①当凸液面是球面，即 $R_1 = R_2 = r$ 时， $\Delta p = 2\sigma/r$ ；②当表面是平面，即 $R = R_2 = \infty$ 时， $\Delta p = 0$ 。式(2.8)适用于气-液表面和液-液界面。对于液-液界面， σ 是两种液体的界面张力。在 Padday 以及 Padday 和 Pitt 的著作中，详细地分析了轴对称凸液面的形状与稳定性。

2.8 各种表面张力测量方法的比较与选择

以上几种表面张力的测量方法，都可用于测量高温熔体的表面张力，相关的理论和实验技术相对比较成熟。最大泡压法和最大拉力法测量表面张力的实验设备简单、实验数据处理较方便，但实验误差较大；电磁悬浮法是一种特殊的方法，能够避免由于液滴接触基板和容器而带入的杂质，还可以测量过冷条件下的液滴表面张力，但由于实验条件过于苛刻而较难实现，实验误差也比较大，只有在微重力条件下才可能明显提高测量精度，但对于电阻系数大的熔体液滴尚难以测量；液滴外形法的实验精度较高，而且可以在线观察液滴熔化和界面接触熔损过程，但计算表面张力的数据处理过程需要熔体密度值参数。总之，测量方法的选择，应根据实验条件和测量精度要求等各方面因素综合考虑加以取舍。

高温熔体之间的反应一般都属于多相反应体系，各相的表面性质十分重要。Olette 认为，对表面现象的研究是研究钢铁冶金工艺的基础。例如，钢铁生产中钢、渣和反应气体大面积接触，脱碳反应的气泡成核、生长过程，冶金渣的乳化成渣过程，钢液吸氮、吸硫反应，二次精炼工艺中的夹杂物成核生长过程，还有高温反应过程中耐火材料的侵蚀等现象，都是多相表面相互作用的过程。对这些表面现象的研究将对炼钢过程有着重要的指导意义。

在熔盐领域，用熔融盐作为特殊熔剂和电解质进行熔盐电解与电镀的研究也十分活跃。例如，熔盐电解制备氟气与轻金属，熔盐电解制备高熔点金属、稀土金属和合金，以熔盐为电解质制备特殊无机材料，熔盐电池与燃料电池，各种表面镀层现象等，都涉及各相的表面性质和相间表面的相互作用。

由于高温熔体物性测量的实验难度大且成本较高，很多学者提出了理论模型对熔体物性进行预测计算，如用实验数据回归计算模型、以理论基础提出的半经验半理论模型，还有通过统计模式识别的方法对熔体表面张力进行评估和预报。

当前超临界熔体科学研究十分活跃，研究高温熔体在超临界条件下的表面性质也为界面科学和超临界科学赋予新的内容。在外场条件下处理、合成新材料也是材料科学与工程研究的热点。研究在外场条件下熔体的性质，是在高温熔体环境条件下或用高温熔体作为反应介质处理、合成新材料的基础。

在下面的章节中，将以表格的形式列出文献中给出的纯金属表面张力和表面