

# 表面自由能的计算方法及其对材料表面性能影响机制的研究现状\*

李楠楠<sup>1</sup>, 李国禄<sup>1</sup>, 王海斗<sup>2</sup>, 康嘉杰<sup>3</sup>

(1 河北工业大学材料科学与工程学院, 天津 300130; 2 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072; 3 中国地质大学(北京)工程技术学院, 北京 100083)

**摘要** 表面自由能是材料表面能量状态的一种描述, 对材料的诸多性能有很大的影响。用于表面自由能计算的方法主要包括: Fowkes 法、Owens-Wendt-Kaelble 法、van Oss 法以及 Wu 法等, 每种方法都有其特点和计算形式。目前, 表面自由能的计算方法多数是基于 Young 方程推导而来, 其中的基本物理量接触角  $\theta$  是表征自由能的一个重要指标。对于接触角  $\theta$  的测量, 同样存在多种方式, 如量角法、量高法以及测力法等。从表面自由能计算方法出发, 系统地总结了表面自由能对材料结合强度、润湿性能及其他性能的影响, 综述了国内外学者对材料表面自由能的研究现状。最后对表面自由能未来的研究方向提出了展望。

**关键词** 表面自由能 Young 方程 接触角

中图分类号: TG174 文献标识码: A DOI: 10.11896/j.issn.1005-023X.2015.011.005

## Research Progress of Surface Free Energy's Computing Methods and the Influence on the Properties of Material Surface

LI Nannan<sup>1</sup>, LI Guolu<sup>1</sup>, WANG Haidou<sup>2</sup>, KANG Jiajie<sup>3</sup>

(1 School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130; 2 National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072; 3 School of Engineering and Technology, China University of Geosciences, Beijing 100083)

**Abstract** Surface free energy is a represent of the materials' energy states, for the properties of materials there is a great influence. The ways of calculation for the surface free energy include Fowkes equation, Owens-Wendt-Kaelble equation, van Oss equation and Wu equation. Each method has its features and forms. At present, the evaluated methods of the surface free energy are based on the Young equation. The contact angle  $\theta$  is an important physical quantity. For the contact angle  $\theta$ , there are also many ways to measure. For example, it can be evaluated by angle-measurement method, height-measurement method or force-measurement method. Started with the aspect of calculation methods, the effects of surface free energy on the materials' adhesive strength, wetting character and other properties are summarized systematically, and the research progress of surface free energy of material is summarized. Finally, the research direction of surface free energy is put forward.

**Key words** surface free energy, Young equation, contact angle

## 0 引言

随着现代工业技术的不断完善与发展, 人类对机械设备的表面防护与改性提出了越来越高的要求。热喷涂、激光熔覆、电刷镀<sup>[1,2]</sup>等高新技术的出现和飞速发展, 不仅大幅度缩短了生产周期, 而且在很大程度上增强了零部件表面的物理化学性能, 使其能够更好地适应苛刻的服役条件, 延长零部件的服役寿命。

目前, 人们对材料表面性能的评价大多建立在材料宏观特性之上, 诸如硬度、耐磨性能、孔隙率、结合强度等<sup>[3,4]</sup>, 这些评价标准大多是基于对宏观数据的分析, 而未充分考虑到

材料自身原子或分子的微观行为与其力学特性的内在关联, 如孔隙的生成与材料各成分之间的润湿状态是否有关, 界面的交互作用对结合强度的影响机制是怎样的, 以及材料的耐磨、耐蚀等其他性能是否可以通过原子或分子的微观行为来解释, 这一系列问题都有待进一步研究与讨论。表面自由能作为一种材料表面能量的度量, 是原子或分子层面上微观力学的宏观体现, 它不仅评价材料的宏观特性, 同时也可以与材料微观现象相联系。研究材料表面自由能理论, 不仅可以从根本上解释材料的各种行为与现象, 而且可以对力学、材料学以及化学等交叉学科领域的问题提出新的研究思路。由于材料表面成分和形貌的复杂性以及外部环境对材

\* 国家自然科学基金(51275151); 国家 973 计划(2011CB013405); 国家杰出青年科学基金(51125023)

李楠楠: 男, 1989 年生, 硕士生, 主要从事表面工程研究工作 E-mail: lnnhblf@126.com 李国禄: 通讯作者, 男, 1966 年生, 教授, 主要从事表面工程和摩擦学研究 E-mail: liguolu@hebut.edu.cn

料影响的多变性<sup>[5]</sup>,表面自由能的精确测量一直以来都是较为棘手的难题。近年来,一些学者对材料表面自由能进行了深入的研究并取得了一系列成果,为揭示表面自由能如何影响材料力学特性做出了突出的贡献。本文综述了材料表面自由能的计算方法及表面自由能对材料力学性能的影响,就表面自由能理论的进一步发展进行了展望。

## 1 表面自由能

表面自由能(Surface free energy)是指产生新的单位面积表面时,系统自由能的增加<sup>[6]</sup>,它作为材料自身的一种重要特征,对材料的界面性质及界面反应均会造成显著的影响,如表面吸附、润湿和结合现象等,均会在一定程度上受到表面自由能的制约<sup>[7]</sup>。目前,表面自由能在生物医学<sup>[8,9]</sup>、除垢<sup>[10]</sup>、薄膜制备<sup>[11]</sup>、能源储存<sup>[12]</sup>等领域均受到了极大关注。

固体表面自由能,一般是通过测量某种液体与固体的接触角,并借助关系方程来进行计算的。按照接触角的定义,将一滴液滴滴到均匀平整的固体表面,当液滴达到稳定形态时,固液、固气、液气之间的3个夹角保持恒定,其状态如图1所示。

此时,固、液、气三相之间的界面张力达到平衡状态,三相交点处受力平衡并服从 Young 方程<sup>[13]</sup>:

$$\gamma_s - \gamma_{sl} = \gamma_l \cos\theta \quad (1)$$

式中: $\gamma_{sl}$ 为固液界面张力; $\gamma_l$ 为液体表面张力; $\theta$ 为接触角; $\gamma_s$ 为固体表面自由能。

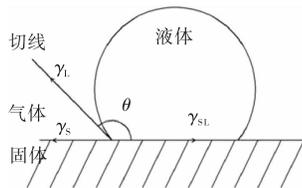


图1 液滴在固体表面的形态

Fig. 1 The morphology of droplet on the solid

从 Young 方程的定义可以看出,若要计算固体的表面能 $\gamma_s$ ,只需要测量其他3个变量即可。其中,接触角 $\theta$ 和液体的表面张力 $\gamma_l$ 可以通过仪器直接测得<sup>[14]</sup>,但由于固液界面张力 $\gamma_{sl}$ 无法直接测量,所以不能直接利用式(1)对固体表面自由能进行计算。基于上述原因,许多学者经过研究和验证,发展了一些不同求解表面自由能的方法。

### 1.1 Fowkes 法

Fowkes 等<sup>[15,16]</sup>认为,液体表面张力和固体表面张力由分子间的色散分量 $\gamma^d$ 和极性分量 $\gamma^p$ 组成,即:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2)$$

式中: $\gamma^d$ 为 London 力产生的分子间相互作用,称为色散相互作用,包括非极性分子之间的相互作用,通常受密度的影响; $\gamma^p$ 为非 London 力产生的分子间相互作用,包括偶极和氢键的相互作用,其值大小受表面极性因素的影响。当固体与液体间只考虑色散作用时,有:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (3)$$

结合式(1)得:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (4)$$

式中: $\gamma_s^d$ 为固体色散分量; $\gamma_l^d$ 为液体色散分量。通过式(4)可知,只需测量一种已知 $\gamma_l$ 和 $\gamma_l^d$ 的液体与被测固体之间的夹角 $\theta$ ,便可求解出该固体的表面自由能 $\gamma_s^d$ 。但是,由于 Fowkes 法计算表面自由能时未考虑被测固体和液体的极性作用,因此 Fowkes 法的应用受到了很大的限制。

### 1.2 Owens-Wendt-Kaelble 法

Owens 和 Wendt<sup>[17,18]</sup>在 Fowkes 法的基础上添加了极性分量部分,将式(3)扩展为:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (5)$$

结合式(1)得:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} + 2\sqrt{\gamma_s^p \gamma_l^p} \quad (6)$$

因此,只需要知道两种已知 $\gamma_l$ 、 $\gamma_l^d$ 和 $\gamma_l^p$ 的液体与被测固体之间的夹角 $\theta$ 值,便可以求得固体表面能 $\gamma_s^d$ 和 $\gamma_s^p$ ,且:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (7)$$

式中: $\gamma_s^d$ 为固体极性分量; $\gamma_l^p$ 为液体极性分量。

几乎与此同时,Kaelble<sup>[19]</sup>也得出了与 Owens 和 Wendt 相类似的结果,所以该方法又被称为 Owens-Wendt-Kaelble 法。

Chung-Chih Chang 等<sup>[20]</sup>采用 Owens-Wendt-Kaelble 几何平均法计算了半导体集成电路模具表面沉积 TiN、TiMoS、ZrN、CrC、CrN、NiCr、NiCrN、CrTiAlN 和 CrNi-TiAlN 涂层的表面自由能及其分量,发现 NiCrN、CrN 和 NiCrTiAlN 涂层相比其他涂层来说具有低的表面自由能,其耐磨耐腐蚀性能优异,具有成为注塑模涂层的潜质。T. Hasebe 等<sup>[21]</sup>在对掺氟处理的氢化非晶碳在金属支架上的粘接强度进行设计时,采用 Owens-Wendt-Kaelble 法对每层薄膜(SiC:H 薄膜、C:H:F 薄膜、C:H:Si 薄膜)的表面自由能进行计算,发现表面自由能起初随着四甲基硅烷(TMS)与 $C_2H_2 + TMS$ 比例的升高而下降,之后又随着这一比例的进一步升高而升高,这一趋势与 T. I. T. Okpalugo<sup>[22]</sup>及 S. E. Ong<sup>[23]</sup>的研究结果相类似。

### 1.3 van Oss 法

van Oss 等<sup>[24-26]</sup>认为,固体的表面自由能可以表示为 Lifshitz-van der Waals 分量和 Lewis 酸碱分量<sup>[27]</sup>,而 Lewis 酸碱分量又可表示为 Lewis 酸分量和 Lewis 碱分量,即:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB} \quad (8)$$

且

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (9)$$

所以固液界面的相互作用关系为:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (10)$$

式中: $\gamma^{LW}$ 为 Lifshitz-van der Waals 分量; $\gamma^{AB}$ 为 Lewis 酸碱分量; $\gamma^+$ 为 Lewis 酸分量; $\gamma^-$ 为 Lewis 碱分量。将式(10)与式(1)结合即可得:

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_l^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_l^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_l^+}) \quad (11)$$

由式(10)可知,只需要知道3种已知 $\gamma^{LW}$ 、 $\gamma^+$ 、 $\gamma^-$ 的介质与固体表面的接触角 $\theta$ ,即可求出 $\gamma_s^{LW}$ 、 $\gamma_s^+$ 、 $\gamma_s^-$ ,再根据式(8)、式(9)计算出相应的固体表面自由能。

Alloul 等<sup>[28]</sup>利用 van Oss 法计算了气相二氧化硅粉末表面化学改性对表面自由能分量的影响,发现 Lifshitz-van der Waals 分量从原来的 41.1 mJ/m<sup>2</sup> 减少到 35.8 mJ/m<sup>2</sup>, Lewis 碱分量从原来的 53.9 mJ/m<sup>2</sup> 减少到 27.5 mJ/m<sup>2</sup>,而 Lewis 酸分量保持不变(1 mJ/m<sup>2</sup>),从而造成整个表面自由能的下降。王晖等<sup>[26]</sup>以二次蒸馏水、甘油、甲酰胺、二碘甲烷和乙二醇为检测液体,采用 van Oss 法对聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)、聚苯乙烯(PS)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、丙烯脂/丁二烯/苯乙烯共聚物(ABS)、聚碳酸酯(PC)等高分子树脂材料的表面参数(Lifshitz-van der Waals 分量、Lewis 酸分量和 Lewis 碱分量)进行了测量,研究发现 PP 和 PE 只存在 Lifshitz-van der Waals 分量,为非极性树脂材料;PS、ABS、PC 和 PET 为极性树脂,表现出明显的 Lewis 碱性特征;PVC 除具有 Lewis 碱性特征之外,其表面还带有较多的 Lewis 酸分量,表现出一定的两性特征。

### 1.4 Wu 法

Wu 对 Fowkes 表面自由能计算方法进行改进之后,采用倒数平均法替代几何平均法,在考虑了色散分量的基础上,同时添加了极性分量对表面自由能的影响<sup>[29]</sup>。其计算方程式为:

$$\gamma_{st} = \gamma_s + \gamma_L - 4 \left( \frac{\gamma_L^d \gamma_s^d}{\gamma_L^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_L^p \gamma_s^p}{\gamma_L^p + \gamma_s^p} \right) \quad (12)$$

将式(12)与式(1)结合即可得:

$$\gamma_L (1 + \cos\theta) = 4 \left( \frac{\gamma_L^d \gamma_s^d}{\gamma_L^d + \gamma_s^d} + \frac{\gamma_L^p \gamma_s^p}{\gamma_L^p + \gamma_s^p} \right) \quad (13)$$

汤国庆等<sup>[10]</sup>对铜锌阻垢合金进行热处理后通过 Wu 法计算发现,合金的极性分量相比未处理时均有所升高,600 °C 时极性分量达到最大值,有利于提高合金与极性水分子的作用强度,减少水垢的沉积。梁金生等<sup>[29]</sup>通过对电气石进行焙烧处理后发现,电气石表面自由能在微观上除了受晶体空位键、缺陷及物质组成等因素影响外,还受晶胞体积的影响。电气石受热处理后,其晶胞体积缩小,经 Wu 法计算可知晶胞的电极性增强,使电气石表面自由能极性分量增加,从而使整个表面自由能也增加。赵霞等<sup>[30]</sup>以葡萄糖为碳前驱体对水热合成的磷酸铁锂粉进行碳包覆,采用 Wu 法计算粉末表面自由能后发现,粉末的色散分量与极性分量比值对低倍率放电性能没有影响,但对其高倍率放电性能影响较大,提高热解温度和延长热解时间可以使色散分量与极性分量比值增大。

对表面自由能的计算,除上述方法外,还有诸如嵌入式原子法(EAM)、改进分析的嵌入式原子法(MAEAM)。由于各种方法所考虑的因素存在差异,所以对于同一种材料,采用不同方法计算得到的自由能数值往往存在差异<sup>[31]</sup>。因此应当按照材料属性科学选择表面自由能计算方法,减小误差带来的不利影响。Li 等<sup>[32]</sup>采用 EAM 法对 Al 表面自由能进行计算发现,其密排面(111)晶面具有最低的表面自由能,此结果与通过实验获得的数据十分接近。Luo 等<sup>[33]</sup>通过 MAEAM 法对金属镍表面自由能进行研究发现,与 EAM 法相比,用 MAEAM 法对固体镍纳米粒子表面自由能进行计

算,其结果与实验获得的数据能够表现出更好的一致性。Sowa 等<sup>[34]</sup>在研究表面自由能对丙烯酸压力敏感粘接剂在不同基体上粘接性能的影响时,同时采用 Owens-Wendt 法和 van Oss 法计算基体的表面自由能及其分量,发现这两种方法计算的表面自由能数值均表现出一定的收敛性,且按照基体表面自由能由低到高的顺序为:PTFE<PP<PE<PC<PMMA。但由于测试液甲酰胺和水的极性不同,导致了两种计算方法得到的表面自由能数值存在差异。

## 2 表面自由能对材料表面性能的影响

表面自由能作为材料表面状态的一种特征因子,对材料表面的多种物理化学性能以及界面反应都有着重要的影响,如结合效果、润湿特性和吸附作用等,其在涂层材料的沉积、磨损等方面也发挥着重要作用<sup>[35]</sup>。

### 2.1 表面自由能对材料结合强度的影响

结合强度作为评价涂层性能的指标之一,在一定程度上能够说明涂层质量的优劣。两相界面处的吸引力或排斥力取决于 van der Waals 交互作用,Fowkes 将结合能量描述为多种交互作用的总和,与单个原子和周围其他原子交互作用类似,如图 2 所示,结合能  $W_{AB}$  与相邻两相的表面自由能有着直接关系<sup>[7]</sup>,即:

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (14)$$

同时他还发现,极性交互作用  $\gamma^p$  对结合机制存在很大的影响,当两种固体材料相互接触时(分子或原子水平),它们的两个极性分量和两个色散分量分别起到交互作用,但如果接触物体中存在一个非极性相(如聚四氟乙烯),那么此时只有色散分量起到交互作用,它们之间的结合强度要远弱于同等条件下极性分量和色散分量同时存在的情况。

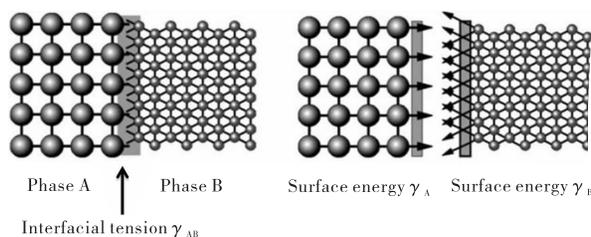


图 2 结合能  $W_a$  和表面自由能  $\gamma_s$  之间的关系<sup>[36]</sup>

Fig. 2 Relation between energy of adhesion  $W_a$  and surface free energy  $\gamma_s$ <sup>[36]</sup>

Matykina 等<sup>[36]</sup>通过对 Ti-6Al-4V 合金表面氧化物涂层进行不同方式处理(处理方法见表 1)发现,按照处理方式的不同,试样的表面自由能由低到高依次为:MP<A<ED<E<EA<EDA,而色散分量  $\gamma_s^d$  的顺序为 MP<A<ED<E, E,EA,EDA 三者几乎没有差别,如图 3 所示。对其结合功进行计算后,得到如图 4 所示结果。通过 Matykina 的研究成果并结合图 3 和图 4 可以发现,随着表面能极性分量  $\gamma_s^p$  的增长,其结合功极性分量  $W_a^p$  也出现上升的趋势,并且总的结合功也随着表面自由能的增长而表现出增长的趋势。这说明不同的表面处理方法会造成材料表面自由能发生变化,而

表面自由能的变化会引起结合功的改变。结合功越高,说明使材料发生分离所需要做的功越多,材料的性能就优越。魏建明等<sup>[37]</sup>研究了不同抗剥落剂及其与多聚磷酸的复配对沥青表面自由能的影响,发现加入 0.5% 的不同抗剥落剂后各沥青试样的表面自由能增加,极性增强,并且沥青和集料界面的结合强度得到了改善,这与 Wasiuddin 等<sup>[38]</sup>的研究结果一致。

表 1 表面热处理的条件和顺序<sup>[36]</sup>

Table 1 Conditions and sequence of steps of surface treatments carried out<sup>[36]</sup>

试样	机械抛光 (MP)	MBB 液刻蚀 75 °C, 30 min(E)	20% HNO <sub>3</sub> 去污 20 °C, 30 min(D)	MBB 液阳极氧化 10 V, 30 °C, 5 min(A)
MP	✓			
E	✓	✓		
ED	✓	✓	✓	
EA	✓	✓		✓
EDA	✓	✓	✓	✓
A	✓			✓

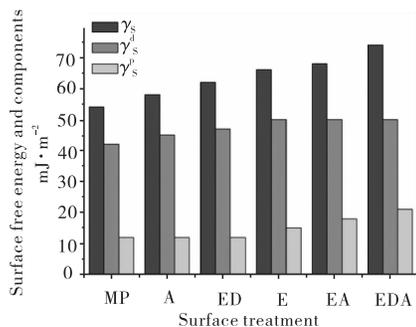


图 3 Ti-6Al-4V 合金表面氧化物涂层不同方式处理后的表面自由能<sup>[36]</sup>

Fig. 3 The surface free energy of oxide coatings after different processing modes on the Ti-6Al-4V alloy<sup>[36]</sup>

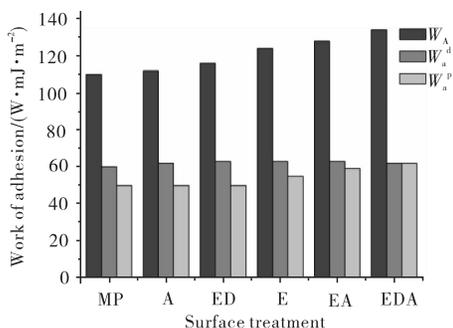


图 4 采用蒸馏水计算结合功及其分量<sup>[36]</sup>

Fig. 4 Binding-energy and its components obtained by using distilled water<sup>[36]</sup>

## 2.2 表面自由能对材料润湿性能的影响

润湿性作为固体材料表面特性之一<sup>[39]</sup>,对材料表面自清洁性<sup>[40,41]</sup>、减阻<sup>[42,43]</sup>、耐腐蚀<sup>[44,45]</sup>等性能有重要的影响。对于润湿性能常用接触角  $\theta$  来衡量。当  $\theta < 90^\circ$  时为亲水表面

(当  $\theta < 5^\circ$  时为超亲水表面);当  $\theta > 90^\circ$  时为疏水表面(当  $\theta > 150^\circ$  时为超疏水表面)。由式(1)可知,随着  $\theta$  值由小变大,材料表面的自由能逐渐减小,其疏水性能变得更加优异。对于金属材料来说,由于其表面大多为亲水表面,所以往往会造成零部件表面吸水生锈、发生腐蚀等现象,严重降低材料的使用寿命<sup>[46]</sup>。低表面能材料是制备疏水性的基本条件<sup>[47]</sup>,可以通过阳极氧化法、电化学沉积法、化学腐蚀法等途径在金属表面制备一系列疏水涂层,使零部件在使用过程中减少腐蚀液体对基体的侵蚀<sup>[48]</sup>。Zhang 等<sup>[49]</sup>、Li 等<sup>[50]</sup>通过电化学沉积法分别在锡锡氧化物(ITO)上沉积了树枝状金簇和多孔粗糙氧化锌薄膜,并且经化学修饰后,均使接触角超过了  $150^\circ$ 。刘长松等<sup>[51]</sup>用十八烷基三甲氧基硅烷对 ZnO 微纳米结构表面进行改性,经真空紫外光辐照后,显著减慢了 ZnO 表面从高疏水性到超亲水性的转变进程。翟瑞等<sup>[52]</sup>采用射频磁控溅射技术在表面纳米化 316L 不锈钢基体上制备了掺钽 TiO<sub>2</sub> 薄膜,研究发现随着钽含量的增加,TiO<sub>2</sub> 薄膜与离子水的接触角逐渐降低,亲水性能逐渐提高,其生物活性得到了很好的改善。

另外,近年来发展起来的超音速等离子喷涂技术可以在金属基体表面制备出多种性能优异的涂层结构,如陶瓷涂层<sup>[53]</sup>、金属-陶瓷复合涂层<sup>[54]</sup>以及纯金属涂层<sup>[55]</sup>等,实现了金属基体亲水性的改变。

## 2.3 表面自由能对材料其他性能的影响

表面自由能除了对材料结合强度和润湿特性有显著影响外,还对材料的自洁性能、介电性能、润滑性能<sup>[56]</sup>以及表面粗糙度等其他性能或特征有重要的影响。

胡世豪等<sup>[57]</sup>采用接触角测量法研究陶瓷釉面的易洁性,发现极性分量所占的比例越大,表面自由能越高,水中油酸在陶瓷釉面上的黏附趋势越小,陶瓷制品的易洁性就越好。程延海等<sup>[58-60]</sup>通过研究表面改性镀层对换热面抗垢性能的影响发现,镀层中的纳米相改变了镀层的表面自由能,随着纳米相的增加,表面能增加,同时抗垢性能呈现出减弱的趋势。王恒印等<sup>[61]</sup>在研究材料表面自由能对微接触印刷油墨转移过程的影响时发现,降低硫醇浓度可降低其比表面自由能,这样可以使硫醇的转移率增大,并且增强其在基底上的铺展效果,有利于印刷过程的顺利实现。刘应辉等<sup>[62]</sup>通过在 Mg-Mn-Ce 镁合金表面制备有机纳米薄膜发现,有机膜处理后的镁合金表面从亲水性转变为疏水性,并且该表面具有较低的自由能,同时具有较大的介电常数,可作为一种优良的介电材料。戴玉宏等<sup>[63]</sup>测量了 ZL114A 铝合金熔体在不同性能涂层表面的润湿角和铸件表面粗糙度,发现涂层表面能越低,铝合金熔体在涂层上的润湿性越差,铸件表面的粗糙度值越低。

## 2.4 表面自由能的原子或分子行为机制

上述表面自由能对薄膜/涂层性能的影响机制归结于表面层内部原子或分子的运动行为。在薄膜/涂层的制备(或后期处理)过程中,施加于材料表面的物理化学手段均会在不同程度上改变表面层原子或分子之间力学行为,从而使材料的化学成分、晶体结构、晶体排布等发生变化<sup>[16,64]</sup>,最终导

致表面层材料自由能发生改变。

对于相互接触的物体来说,影响微观系统的作用力和影响宏观系统的作用力存在着明显的差异。随着结构的微小化,毛细管力、静电力及 van der Waals 力等界面力会显得十分重要,甚至会成为主导力<sup>[65]</sup>。当接触物体处于 van der Waals 力作用范围内时,由诱导偶极的电子交互作用引起的色散力会发生作用,增强接触物体之间的作用力。除强极性的分子外,通常色散力的作用强度要比 Debye 感应力和 Keesom 定向交互作用大,所以色散力在粘接、物理吸附、润湿及孔隙生成等现象中扮演着重要角色<sup>[66]</sup>。

表面自由能的极性分量(取向力、诱导力、氢键等)同样对表面众多现象存在影响。当外加物理化学方法使表面层分子或原子发生形变时,会导致其电性分布不均匀,形成偶极。两个彼此相接近的分子或原子在偶极力的作用下发生转动,产生取向力。另外,当极性分子与其他分子接近时,会造成周围分子电子云发生变形,形成诱导力等。极性分量所含不同类型的作用力,均会在不同程度上增加接触物体之间的作用力,从而影响材料的物理化学性能。

### 3 结语

表面自由能对材料表面物理性能和化学性能具有显著的影响,较为准确地获得材料表面自由能显得尤为重要。就目前几种计算表面自由能的方法来看,其计算过程中不可避免地会引入系统误差和人为误差,造成计算值与真实值偏离较大,使实验现象和理论分析存在矛盾。虽然可以通过改进实验设备和优化实验方案来减小数据偏差,但并未从根本上将其消除。所以,发展更为先进的表面能理论是科学研究的重要方向。

表面自由能对材料的诸多物理性能和化学性能产生影响的同时,也会受到材料自身特性的影响,如表面粗糙度、元素分布状态、夹杂物含量等。因此,在进行表面自由能的测量计算时,要充分考虑到实验环境和材料自身的特点。就目前而言,表面自由能的研究主要集中在高分子复合材料薄膜领域,而对陶瓷涂层和金属涂层表面自由能的研究十分少见。因此,发展陶瓷、金属涂层表面自由能理论,研究表面自由能对金属和陶瓷涂层结合强度、涂层耐磨耐蚀性能的影响显得十分必要。

材料表面自由能的研究是一个复杂而艰巨的任务,具有学科领域广泛、知识结构复杂的特点。要真正掌握其中的规律,不仅要进行理论知识研究,还需要开展大量的实验,通过所得数据来总结其内在规律性和特殊性,使表面自由能理论能够更好地指导实验研究和实践生产。

### 参考文献

- 1 王海军. 热喷涂实用技术[M]. 北京:国防工业出版社,2006
- 2 Zhang K M, Zou J X, Li J, et al. Surfacedmodification of TC4 Ti alloy by laser cladding with TiC+Ti powders[J]. Trans Nonferrous Met Soc Chin,2010,20(11):2192
- 3 Marin E, Lanzutti A, Lekka M, et al. Chemical and mechanical characterization of TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> atomic layer depositions on AISI 316L stainless steel[J]. Surf Coat Technol, 2012,211:84
- 4 王召煜,李国禄,王海斗,等. 超音速等离子喷涂 FeCrBSi 涂层组织和残余应力分析[J]. 材料热处理学报,2012,33(1):146
- 5 徐滨士,王海斗,朴钟宇,等. 再制造的热喷涂合金涂层的结构完整性与服役寿命预测研究[J]. 金属学报,2012,47(11):1355
- 6 贾明,赖延清,田忠良,等. Mo 纳米薄膜热力学性质的分子动力学模拟[J]. 物理学报,2009(2):1139
- 7 Lugscheider E, Bobzin K. The influence on surface free energy of PVD-coatings[J]. Surf Coat Technol,2001,142:755
- 8 罗建斌. 超疏水涂层的构建及其在生物医学工程领域的应用[J]. 西南民族大学学报:自然科学版,2008,34(5):994
- 9 刘安,桂力,冯波. 医用钛表面生物分子自组装薄膜的制备[J]. 功能材料,2004,35(9):2363
- 10 汤庆国,梁金生,孟军平,等. 热处理对铜锌阻垢合金性能的影响[J]. 材料科学与工艺,2010(3):382
- 11 李峥,黄平,路国红,等. FA 共聚物/SiO<sub>2</sub> 杂化薄膜的制备及表面性能的研究[J]. 胶体与聚合物,2012,30(1):3
- 12 于振兴,王尔德,张文丛,等. 镁基储氢材料表面能及热力学性能研究[J]. 功能材料,2004,35(9):1908
- 13 Young T. An essay on the cohesion of fluids[J]. Philos Trans R Soc London,1805,95:65
- 14 刘永明,施建宇,鹿芹芹,等. 基于杨氏方程的固体表面能计算研究进展[J]. 材料导报:综述篇,2013,27(6):123
- 15 刘红霞,张慧君,陈杰珞. 远程氧等离子体改性聚四氟乙烯表面润湿性与表面结构的研究[J]. 西安交通大学学报,2010,44(3):120
- 16 Wang M, Liang J, Tang Q, et al. Surface free energy of copper-zinc alloy for energy-saving of boiler[J]. Rare Met, 2006,25(6):324
- 17 Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. J Appl Polym Sci,1969,13(8):1741
- 18 杨靖,王亚莉,李保松,等. 甲基化改性 SiO<sub>2</sub> 膜表面自由能的计算及方法比较[J]. 材料导报:研究篇,2013,27(11):134
- 19 Kaelble D H. Dispersion-polar surface tension properties of organic solids[J]. J Adhes,1970,2(2):66
- 20 Sun C C, Lee S C, Dai S B, et al. Surface free energy of non-stick coatings deposited using closed field unbalanced magnetron sputter ion plating[J]. Appl Surf Sci,2007,253(8):4094
- 21 Hasebe T, Murakami K, Nagashima S, et al. Design for improved adhesion of fluorine-incorporated hydrogenated amorphous carbon on metallic stent: Three-layered structure with controlled surface free energy[J]. Diamond Related Mater,2011,20(7):902
- 22 Okpalugo T I T, Ogwu A A, Maguire P D, et al. Platelet adhesion on silicon modified hydrogenated amorphous carbon

- films[J]. *Biomaterials*,2004,25(2):239
- 23 Ong S E, Zhang S, Du H, et al. Influence of silicon concentration on the haemocompatibility of amorphous carbon[J]. *Biomaterials*,2007,28(28):4033
- 24 van Oss C J. Use of the combined Lifshitz-van der Waals and Lewis acid-base approaches in determining the apolar and polar contributions to surface and interfacial tensions and free energies[J]. *J Adhes Sci Technol*,2002,16(6):669
- 25 van Oss C J, Chaudhury M K, Good R J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems[J]. *Chem Rev*,1988,88(6):927
- 26 王晖,顾帼华,邱冠周. 接触角法测量高分子材料的表面能[J]. *中南大学学报: 自然科学版*,2006,37(5):942
- 27 Waltman R J, Yen B K, White R L. The adhesion of monomolecular hydroxyl-terminated perfluoropolyether liquid films on the sputtered silicon nitride surface as a function of end group acidity and mobility[J]. *Tribol Lett*,2005,20(1):69
- 28 Alloul H, Roques-Carnes T, Hamieh T, et al. Effect of chemical modification on surface free energy components of aerosil silica powders determined with capillary rise technique[J]. *Powder Technol*,2013,246:575
- 29 梁金生,孟军平,朱东彬,等. 热处理对电气石矿物粉体表面自由能的影响[J]. *硅酸盐学报*,2008,36(2):257
- 30 赵霞,欧秀芹,梁广川,等. 热解条件对  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  表面自由能的影响[J]. *物理化学学报*,2008,24(7):1326
- 31 Zhao Q, Liu Y, Abel E W. Surface free energies of electrodeless Ni-P based composite coatings[J]. *Appl Surf Sci*,2005,240(1):441
- 32 Li R, Zhong Y, Huang C, et al. Surface energy and surface self-diffusion of Al calculated by embedded atom method[J]. *Physica B: Condensed Matter*,2013,422:51
- 33 Luo W, Hu W, Su K, et al. The calculation of surface free energy based on embedded atom method for solid nickel[J]. *Appl Surf Sci*,2013,265:375
- 34 Sowa D, Czech Z, Byczyński Ł. Peel adhesion of acrylic pressure-sensitive adhesives on selected substrates versus their surface energies[J]. *Int J Adhes Adhes*,2014,49:38
- 35 李杰,张会臣. MB8 镁合金表面超疏水复合膜层的制备与表征[J]. *稀有金属材料与工程*,2014,43(1):166
- 36 Matykina E, Garcia I, De Damborenea J J, et al. Comparative determination of  $\text{TiO}_2$  surface free energies for adhesive bonding application[J]. *Int J Adhes Adhes*,2011,31(8):832
- 37 魏建明,张玉贞,张晏. 抗剥落剂对沥青表面自由能的影响[J]. *中国石油大学学报:自然科学版*,2011,35(2):162
- 38 Wasiuddin N M, Fogle C M, Zaman M M, et al. Effect of antistrip additives on surface free energy characteristics of asphalt binders for moisture-induced damage potential[J]. *J Test Eval*,2007,35(1):36
- 39 Li X M, Reinhoudt D, Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces [J]. *Chem Soc Rev*,2007,36(8):1350
- 40 Wang H, Tang L, Wu X, et al. Fabrication and anti-frosting performance of super hydrophobic coating based on modified nano-sized calcium carbonate and ordinary polyacrylate [J]. *Appl Surf Sci*,2007,253(22):8818
- 41 Fürstner R, Barthlott W, Neinhuis C, et al. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces[J]. *Langmuir*,2005,21(3):956
- 42 McHale G, Shirtcliffe N J, Evans C R, et al. Terminal velocity and drag reduction measurements on superhydrophobic spheres[J]. *Appl Phys Lett*,2009,94(6):064104
- 43 Watanabe K, Udagawa Y, Udagawa H. Drag reduction of Newtonian fluid in a circular pipe with a highly water-repellent wall[J]. *J Fluid Mech*,1999,381:225
- 44 Liu T, Yin Y, Chen S, et al. Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater[J]. *Electrochim Acta*,2007,52(11):3709
- 45 Yin Y, Liu T, Chen S, et al. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater[J]. *Appl Surf Sci*,2008,255(5):2978
- 46 李旭晖,司海娟,柏海燕,等. 化学氧化处理对不锈钢表面性质的影响[J]. *表面技术*,2009(5):9
- 47 徐文贇,宋金龙,孙晶,等. 金属基体超疏水表面制备及应用的研究进展[J]. *材料工程*,2011(5):93
- 48 曲爱兰,文秀芳,皮丕辉,等. 超疏水涂膜的研究进展[J]. *化学进展*,2006,18(11):1434
- 49 Zhang X, Shi F, Yu X, et al. Polyelectrolyte multilayer as matrix for electrochemical deposition of gold clusters: Toward super-hydrophobic surface[J]. *J Am Chem Soc*,2004,126(10):3064
- 50 Li M, Zhai J, Liu H, et al. Electrochemical deposition of conductive superhydrophobic zinc oxide thin films [J]. *J Phys Chem B*,2003,107(37):9954
- 51 刘长松,秦优陪,李志文,等. ZnO 微纳结构薄膜的光响应润湿性[J]. *中国有色金属学报*,2008,18(8):1517
- 52 翟瑞,邵红红,丁红燕,等. 掺钼  $\text{TiO}_2$  薄膜的生物活性研究[J]. *功能材料*,2012,43(5):590
- 53 Yusoff N H N, Ghazali M J, Isa M C, et al. Optimization of plasma spray parameters on the mechanical properties of agglomerated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13% $\text{TiO}_2$  coated mild steel[J]. *Mater Des*,2012,39:504
- 54 李振铎,曾克里,于月光. 超细 25% NiCr-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 粉末制备及 HVOF 涂层性能研究[J]. *热喷涂技术*,2010,2(1):20
- 55 程正明,刘敏,邓春明,等. 喷距对低温超音速火焰喷涂钛涂层显微结构与性能的影响[J]. *表面技术*,2014,43(2):13
- 56 李小兵,刘莹. 固体表面润湿性机理及模型[J]. *功能材料*,2007,38(11):3919

- der solar irradiation [J]. *J Chem Phys C*, 2011, 115: 15674
- 18 Wang D E, Li R G, Zhu J, et al. Photocatalytic water oxidation on BiVO<sub>4</sub> with the electrocatalyst as an oxidation cocatalyst: Essential relations between electrocatalyst and photocatalyst [J]. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 5082
- 19 Maeda K, Abe R, Domen K. Role and function of ruthenium species as promoters with TaON-based photocatalysts for oxygen evolution in two-step water splitting under visible light [J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 3057
- 20 Abe R, Takata T, Sugihara H, et al. Photocatalytic overall water splitting under visible light by TaON and WO<sub>3</sub> with an IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator [J]. *Chem Commun*, 2005, 30: 3829
- 21 Kudo A, Miseki Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 253
- 22 Surendranath Y, Dincă M, Nocera D G. Electrolyte-dependent electrosynthesis and activity of cobalt-based water oxidation catalysts [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 2615
- 23 Maeda K, Teramura K, Lu D, et al. Noble-metal/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core/shell nanoparticles as a Co-catalyst for photocatalytic overall water splitting [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 7806
- 24 Sakamoto N, Ohtsuka H, Ikeda T, et al. Highly dispersed noble-metal/chromia (core/shell) nanoparticles as efficient hydrogen evolution promoters for photocatalytic overall water splitting under visible light [J]. *Nanoscale*, 2009, 1: 106
- 25 Kato H, Hori M, Kouta R, et al. Construction of Z-scheme type heterogeneous photocatalysis systems for water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> under visible light irradiation [J]. *Chem Lett*, 2004, 33: 1348
- 26 Cesar I, Kay A, Martinez J A G, et al. Translucent thin film Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes for efficient water splitting by sunlight: Nanostructure-directing effect of Si-doping [J]. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 4582
- 27 Zhong D K, Sun J W, Inumaru H, et al. Solar water oxidation by composite catalyst/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanodes [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6086
- 28 Kodama T, Gokon N. Thermochemical cycles for high-temperature solar hydrogen production [J]. *Chem Rev*, 2007, 107: 4048
- 29 Nakamura T. Hydrogen production from water utilizing solar heat at high temperatures [J]. *Solar Energy*, 1977, 19 (5): 467
- 30 Perret R. Solar thermochemical hydrogen production research project: Thermochemical cycle selection and investment priority [R]. Sandia National Laboratories, 2011

(责任编辑 余波)

(上接第35页)

- 57 胡世豪,梁金生,孙冬燕,等.表面自由能对陶瓷釉面易洁性的影响[J].*硅酸盐学报*, 2008, 36(9): 1282
- 58 程延海,邹勇,程林,等.表面改性对换热面抗垢性能的影响[J].*工程热物理学报*, 2009(9): 1528
- 59 程延海,邹勇,程林,等.防垢涂层对热交换器表面性能的影响[J].*化学工程*, 2009, 37(2): 51
- 60 王跃峰,侯峰,徐宏,等. Ni-WP 镀层的防垢性能[J].*化工进展*, 2011, 30(11): 2558
- 61 王恒印,唐正宁.材料表面自由能对微接触印刷油墨转移过程的影响[J].*包装工程*, 2011, 32(9): 98
- 62 刘应辉,康志新.具有低表面自由能有机介电薄膜的制备及表征[J].*物理化学学报*, 2011, 27(7): 1777
- 63 戴玉宏,刘建睿,黄卫东.铸型面特性对铸件表面粗糙度的影响[J].*特种铸造及有色合金*, 2012, 32(4): 355
- 64 Toshiyuki Aodai, Toru Masuzawa, Kazuhide Ozeki, et al. Effect of metal surface characteristics on the adhesion performance of the integrated low-level energies method of adhesion[J]. *J Artif Organs*, 2012, 15: 386
- 65 Zhao Yapu. Morphological stability of epitaxial thin elastic films by van der Waals force[J]. *Arch Appl Mech*, 2002, (72): 77
- 66 Rubio F, Rubio J, Oteo J L. Effect of the measurement temperature on the dispersive component of the surface free energy of a heat treated SiO<sub>2</sub> xerogel [J]. *J Sol-Gel Sci Technol*, 2000, 18: 115

(责任编辑 房威)