材料表面之间黏附过程分析*

卿 涛节 邵天敏 温诗铸

(清华大学摩擦学国家重点实验室,北京 100084) (2006年3月30日收到2006年8月10日收到修改稿)

对两材料表面黏附过程进行了理论分析,得出了跳触距离的计算公式,发现跳触距离与试样的几何尺寸和系统的刚度有关,而且也受到相对湿度的影响.利用单峰接触模型和幂律流体的本构方程,对材料表面吸附的水膜进行了动力学分析,改进了描述拉开力和停留时间关系的方程.并利用自制的黏附力测试装置对跳触力和拉开力进行了测试和分析.

关键词:黏附,范德华力,相对湿度,水膜 PACC:6810C,4630P,6825

1.引 言

材料表面之间的黏附力是微构件设计时需要考虑的一个重要参数^[1-7].两个材料表面逐渐靠近, 当表面之间的距离小到一定数值时,表面力足够大 而使得两个材料表面发生突然跳动而接触在一 起^[8],这个吸引力被称为跳触力(jump-to-contact force),当两表面分离时,由于表面力的作用,两表面 之间会产生相互吸引,这个吸引力被称为拉开力 (pull-off force).通常也把拉开力叫作黏附力.

跳触力和拉开力是两个材料表面从靠近到接触、从接触到分离的动态过程中的吸引力,国内外在 理论上和实验上都做了大量研究.在理论研究上, 对跳触过程进行了动力学分析^[1,8-15];利用 Navierstokes 方程建立了拉开力随停留时间变化的方 程^[12,16-20].在实验研究上,通常使用表面力仪 (SFA)原子力显微镜(AFM)或自制的实验装置在云 母、Si材料或在基体上沉积的薄膜材料表面进行研 究^[5-14].研究结果表明,跳触力的大小与材料表面 的物理性质有关,跳触距离的大小与试样材料的几 何尺寸和系统的刚度等因素有关^[1,15].拉开力受温 度、相对湿度和停留时间等因素的影响很显 著^[12,16-20] 的影响时对跳触距离进行了理论分析;并在国内外研究的基础上利用幂律流体的本构方程进一步完善了拉开力随时间变化的关系.利用自制的黏附力测试装置对跳触力和拉开力进行了测量和分析.对发生跳动接触时的跳触距离进行了计算,分析了相对湿度和上试样球的半径对跳触距离的影响.也讨论了停留时间对材料表面拉开力的影响.

2. 理论分析

2.1. 跳触力和跳触距离

设有一刚度为 *k* 的弹簧 ,一端固定 ,另一端连 接一半径为 *R* 的球 ;一个刚性平面以恒定的速度向 上靠近球 ,如图 1 所示. 假设球与刚性平面在空气 中放置足够长的时间且不考虑材料表面水的吸附 , 则球 与 平面材料之间的主要作用力为范德华 力^[15,21] 其大小为

$$F_{\text{inter}} = \frac{AR}{6Z^2} , \qquad (1)$$

其中 *A* 是 Hamaker 常数 ,*R* 是球的半径 ,*Z* 是球和平 面之间的间隔距离.

在表面力的作用下,弹簧将发生变形,根据虎克 定律有

$$F_{\text{cant}} = k\Delta$$
 , (2)

本文通过简化 ,分别在考虑和不考虑相对湿度

^{*} 国家重点基础研究发展计划 973 项目(批准号 2002CB716201),国家自然科学基金(批准号 50475012)资助的课题.

[†] E-mail: qtt01@mails.tsinghua.edu.cn



图 1 跳触距离简化示意图

其中 F_{cau} 是弹簧受力 ,k 是弹簧的弹性系数 , Δ 是弹簧的变形.

当球与平面距离 Z 足够大的时,即由于相互接 近而引起的范德华力的增量小于弹簧刚度时 $\left(\frac{\partial F_{inter}}{\partial Z} < k\right)$ 球将维持一个简单的平衡,即 $F_{inter} = F_{cant}$. 当距离 Z 减小到某一个临界值 Z_{eq} (图 2 中 C 点),此时

$$\frac{\partial F_{\text{inter}}}{\partial Z}\Big|_{Z=Z_{\text{err}}} = k.$$
 (3)

此时,只要球与平面继续接近,范德华力的增加 值就能大于弹簧受力的增加值(图2),上试样球受 到的合力不再为0,于是将发生跳动,此时对应的间 距 Z_{eq}就是跳触距离.所以发生跳动应该满足如下 两个条件:

$$F_{\text{inter}} \ge F_{\text{cant}}$$
 , (4)

$$\frac{\partial F_{\text{inter}}}{\partial Z} \ge k$$
 , (5)

其中 F_{inter}是上下试样之间的相互作用力.

于是根据(1)式和(3)式可以得出

$$Z_{\rm eq} = \left(\frac{AR}{3k}\right)^{1/3}.$$
 (6)

将(6)式代入(1)式后再代入(4)式,再将(2)式代入 (4)式可以得到

$$\Delta = \frac{1}{2} \left(\frac{AR}{3k} \right)^{1/3} = \frac{1}{2} Z_{eq}.$$
 (7)

相对湿度对跳触距离是存在影响的,原因是相 对湿度增加使上下试样表面之间的介质发生变化, Hamaker 常数 *A* 的数值也将随之发生变化²²¹;此外, 吸附的水膜也缩短了上下两个表面之间的间隔距 离. 假设上下两个表面都吸附了厚度为 *h* 的水膜, 如果将水膜厚度考虑进入(6)式,则上下两个表面之 间的距离为



图 2 材料表面之间的相互作用力与位移的关系

 $Z' = Z - 2h. \tag{8}$

由于球和平面上各自吸附了一层水膜,所以此时的 范德华力变为^[21,23]

$$F'_{\text{inter}} = \frac{R}{6} \cdot \left(\frac{A_{232}}{Z'^2} - \frac{\sqrt{A_{121}A_{323}}}{(Z' + h)^2} - \frac{\sqrt{A_{1'21'}A_{323}}}{(Z' + h)^2} + \frac{\sqrt{A_{1'21'}A_{121}}}{(Z' + 2h)^2} \right) , \quad (9)$$

其中 *A* 的脚标 1 *2 3* 和 1′分别代表球、水、空气和平 面四种材料. *A*₁₂₁ 表示球的材料在水介质中的 Hamaker 常数, *A*_{1′21′}, *A*₃₂₃和 *A*₂₃₂表示的意义分别类 推. 将(9)式代入(3)式就可以得到等式

$$\frac{R}{3} \cdot \left(\frac{A_{232}}{Z'^3} - \frac{\sqrt{A_{121}A_{323}}}{(Z'+h)^3} - \frac{\sqrt{A_{1'21'}A_{323}}}{(Z'+h)^3} + \frac{\sqrt{A_{1'21'}A_{121}}}{(Z'+2h)^3}\right) = k.$$
(10)

将(10) 武改写为

$$Z' = \left(\frac{A_{222}}{\frac{3k}{R} + \frac{\sqrt{A_{121}A_{323}}}{(Z' + h)^3} + \frac{\sqrt{A_{1'21'}A_{323}}}{(Z' + h)^3} - \frac{\sqrt{A_{1'21'}A_{121}}}{(Z' + 2h)^3}}\right)^{1/3}$$

可利用数值迭代的方法得出考虑相对湿度影响时的 跳触距离。

图 3 是根据(11)式计算的跳触距离理论值与相 对湿度的关系.图 3(a)是球半径对跳触距离的影 响,从图中可以看出,在弹性系数一定的情况下,球 的半径越大,跳触距离越大;这是由于球的半径越 大,表面间的范德华力越大,从而能在更大的距离处 发生跳触,但是随着球的半径的增大,球的质量也在 不断增大,在实际过程中,由于弹簧都有一定的弹性 极限,所以球的半径不能无限增大.图3(b)是弹性 系数对跳触距离的影响,从图中可以看出,在球半径 一定的情况下,弹性系数越小,跳触距离越大,这是 由于弹性系数越小,范德华力的变化梯度更容易大 于它,这样就能在更大的距离处发生突跳.弹性系 数越大,则只有缩小间距使范德华力增大从而克服 弹簧的力,所以跳触距离也随之减小.



图 3 跳触距离的理论值与相对湿度的关系 (a) 球半径的影响(k=1);(b) 弹性系数的影响(R=350000)

此外,从(11)式还可以看出,当相对湿度为0, 即 *h*=0时,可以推出此时的跳触距离为

$$Z' = \left(\frac{(A_{222} - \sqrt{A_{121}A_{323}} - \sqrt{A_{121'}A_{323}} + \sqrt{A_{1'21'}A_{121}})R}{3k}\right)^{1/3}.$$
(12)

利用 Hamaker 常数的复合计算公式^[21]($A_{132} =$ ($\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}}$)($\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}$),其中 A_{11} 表示所对 应的 1 这种材料在真空中的 Hamaker 常数, A_{22} 和 A_{33} 表示的意义类推)对(12)式进行简化可以得到 $Z'_{eq} = \left(\frac{A_{131'}R}{3k}\right)^{1/3}$,这与不考虑水膜影响的(6)式的结果是一致的.

当相对湿度为 100% 时,也就是水膜厚度无穷 大,同理可以推出 $Z'_{eq} = \left(\frac{A_{232}R}{3k}\right)^{1/3}$.此时的 Hamaker 常数变成了 A_{232} 这是因为水膜厚度很大,发生跳触 的两表面都可以认为是水,而不再是原来的球和平 面的材料.

2.2. 停留时间对拉开力的影响

两个物体接触时在粗糙峰之间由于毛细压强 P_a和分离压强 P_d之间存在压力差,使得水膜将发 生流动^[17,19],当压力差逐渐减小到 0 时,液体的流动 将达到动态平衡.国内外的一些研究通常将膜内液 体认为是牛顿流体,根据 Navier-Stokes 方程对水膜 流动进行了动力学分析^[16,18-20].但是,由于通常表 面吸附的水膜厚度一般只有几个纳米,此时,水膜表 现出非牛顿流体的性质,剪切力与剪切应变成非线 性的关系^[24,25].为了进一步分析停留时间对拉开力 的影响,我们利用球和平面接触的单峰接触模型(图 4)来进行动力学分析;并假设膜内流体满足幂律流 体的本构方程.



图 4 单峰接触模型示意图

接触面积内液体同时受到毛细力和分离力产生的压强 *P*_c和 *P*_d的作用,前者有向下拉的趋势,后者有向上推的趋势,大小分别为^[17,18]

$$P_{\rm c} = \frac{\gamma_{lv}}{r_1} = K \gamma_{lv} , \qquad (13)$$

$$P_{\rm d} = \frac{A}{6\pi h^3} , \qquad (14)$$

其中, γ_{le} 是液体的表面张力, r_1 是弯液面的 Kelvin 半径,*K* 是弯液面得曲率.于是液体内的压力差可 以表示为

$$\Delta P = -K\gamma_{lv} + \frac{A}{6\pi h^3}.$$
 (15)

根据图 4 的几何关系 ,K 和 h 可以分别表示为

$$K = \frac{\cos(\theta + \phi) + 1}{D + a - h_0} , \qquad (16)$$

其中, $a = R(1 - \cos\phi) \approx \frac{R\phi^2}{2} \approx \frac{x^2}{2R}$,x是弯液面的接 触半径, θ 是接触角,D,a, h_0 , α 和 ϕ 的定义如图4

$$h = h_0 + r_1(1 + \sin \alpha),$$
 (17)

其中 , $\alpha = 90^\circ - \theta - \varphi$.

幂律流体的本构方程为[25]

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}^n , \qquad (18)$$

其中 τ 是剪切应力 , γ 是剪切速率 ,n 是幂指数.根据文献[25]的推导 ,在 r 方向截面上的速度分 π 为^[25]

$$u(z) = \frac{n+1}{n} \left(\frac{\Delta p}{2\eta_0 h}\right)^{1/n} h^{\frac{n+1}{n}} \left[1 - \left(\frac{z}{h}\right)^{\frac{n+1}{n}}\right],$$
(19)

于是液体的流量 Q 可以计算得到

$$Q = \int_{0}^{h} 2\pi x u (z) dz = \frac{2(n+1)\pi x h^{2n}}{2n+1} (\frac{\Delta p}{2\eta_0})^{1/n}.$$

(20)

根据图 4 的几何关系,可以计算出弯液面液体的体积 V 可以表示为^[21 26]

$$V = \pi (D - h_0) x^2 + \frac{\pi}{4R} x^4.$$
 (21)

对(20) 武求导得到流量的表达式为

$$Q = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}x}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$
$$= \left[2\pi(D - h_0)x + \frac{\pi}{R}x^3\right]\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}.$$
 (22)

根据(16) 武 ,上式可以改写为

$$Q = 2\pi x r_1 (1 + \cos\theta) \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}.$$
 (23)

(20) 式和(23) 式应相等,于是可以得到

$$2\pi x \frac{(1 + \cos\theta)}{K} \frac{dx}{dt} = \frac{2(n + 1)\pi x h^{2n}}{2n + 1} \left(\frac{K\gamma_{lv} + \frac{A}{6\pi h^3}}{2\eta_0} \right)^{1/n} , \quad (24)$$

其中 $K = \frac{2R(1 + \cos\theta)}{2R(D - h_0) + x^2}$, $h = h_0 + (1 + \sin\alpha)/K$.

(24) 武是一个常微分方程,其边界条件为t=0,

 $x = \sqrt{2R(h_0 - D)}$. 当达到平衡时, $p_e = p_d$, 可以求 出平衡时的接触半径 x_{eq} 和平衡时的弯液面的曲率 K_{eq} . 因为毛细作用力的大小与弯液面的曲率和接 触面积有关,所以任意时刻的拉开力可用该时刻的 接触半径和曲率与平衡时的接触半径和曲率的比例 关系来表示, 表达式为

 $F_{\rm e}(t) = 2\pi R \chi (1 + \cos\theta) \left[\frac{x}{x_{\rm eq}}\right]^2 \left[\frac{K_{\rm eq}}{K}\right]. \quad (25)$

根据(24) 式和(25) 式就可以计算出达到平衡前任意时刻拉开力的大小.

3. 实验方案

利用自行研制的黏附力测试装置进行黏附力测 试. 该装置通过微悬臂梁的变形进行加载,能实时 测量力的变化. 力的测量范围是 10 μ N 到 2000 μ N, 测量精度是 10 μ N. 通过导入水蒸气可以控制密闭 室内的相对湿度.

图 4 所示为黏附力测量过程图. 当悬臂梁向下 运动逐渐靠近下试样时,悬臂梁将受到一个随间距 减小而逐渐增大的吸引力(图 ƒ(b)). 继续减小两者 之间的间距到某一数值时,上试样球受到的吸引力 变得足够大,将突然弹跳而接触到下试样材料表面; 此时的吸引力就是跳触力(图 ƒ(c));上试样球继续 向下移动,逐渐实现加载(图 ƒ(d)(e));保持载荷 一段时间后卸载.当卸载到 0 载荷时,继续向上移 动,上试样球因受到下试样表面的吸引力而不能立 刻与下试样表面脱离,悬臂梁将反向受力(与载荷方 向相反),直到悬臂梁受到的反向力增大到克服样品 材料表面的吸引力后才能弹开(图 ƒ(f)-(h)),此时 悬臂梁受到的这个最大反向力就是拉开力. 图 ƒ(a) 为一典型的黏附力测量结果,图 ƒ(b)是跳触力和拉 开力的测量的局部放大图.

在测量相对湿度对跳触力和跳触距离的影响 时,上试样是半径为 0.35 mm 的 Si₃N₄ 球,温度为 25 ℃,停留时间为 50 s,载荷为 1000 µN,相对湿度 从 10%开始每升高 10%,进行一次实验,一直升高 到 90%,如此重复实验三次.

在测量上试样球的半径对跳触距离的影响时, 上试样 Si₃N₄ 球的半径分别为 0.15 mm, 0.25 mm, 0.35 mm 0.40 mm 和 0.50 mm. 温度为 25 ℃,停留 时间为 50 s 载荷为 1000 µN 相对湿度为 60%,每种 半径重复三次实验.

所示.



图 6 典型的黏附力测量结果

在测量停留时间对拉开力的影响时,上试样 Si₃N₄ 球的半径为 0.35 mm,温度为 25 ℃,载荷为 600 μN 相对湿度为 60%.停留时间分别选取 1 s, 10 s,60 s,100 s,600 s,1000 s,1800 s,3600 s 和 4500 s,每个时间重复三次实验.

下试样材料均选择 Si(100)晶片. 实验前对上述样品用丙酮进行超声波清洗 15 min.

4. 结果和讨论

4.1. 跳触力和跳触距离

图 7 所示是上试样球的位移与悬臂梁受力的关系实验结果.从图中可以看出,从位置 1 到位置 2,上试样球发生跳动,其对应的跳触力大约为 80 µN. 上试样球处于位置 3 时,与下试样表面脱离,此时对应的拉开力大约为 230 µN(单位面积上的力约为 3 MPa).

图8为跳触力和跳触距离随相对湿度的变化情

况. 从图中可以看出,跳触力随相对湿度的变化不 大 跳触距离则随相对湿度增大而增大. 图 9 是上 试样球的半径与跳触距离的关系的实验结果. 从实 验结果可以看出,随着上试样球的半径增大,跳触距 离也逐渐增大. 图中还将实验结果和由(11)式计算 的理论值进行了对比,发现理论值比实验值略小.



图 7 上试样球的位移和悬臂梁受力关系(*R*_H = 60%, *R* = 0.35 mm)



图 10 相对湿度对跳触距离的影响

图 10 将跳触距离的实验值和理论值进行了对比,虚 线是相对湿度与 Si(100)表面吸附的水膜厚度的近 似关系^[27,28],图中黑实线是跟据(11)式计算的理论 值 理论值比实验值小.

4.2. 停留时间对拉开力的影响

停留时间对拉开力的影响试验结果如图 11 所示,拉开力随着时间的增加而增加,特别是在停留时间大于 100 s时,拉开力变化比较剧烈,当停留时间大于 3000 s时,拉开力基本上不再随着停留时间的 增大而发生变化,趋于平稳.







图 12 不同 n 值的理论曲线

根据文献 20 计算的理论值 1 和根据(24)式、 (25)式计算的理论值 2 在图 11 中进行了对比. 从图 中可以看出,理论值 1 的拉开力的最大值和最小值 的比值很小,而且拉开力达到稳定的停留时间较长. 原因可能跟水膜很薄的时候,其黏度将发生很大变 化有关.理论值 2 与实验值的变化规律比较符合; 但数值小于实验值.这可能是由于计算值是基于若 干假设的单峰接触模型,为了简化分析和计算,作了 许多假设,不能完全反映实际接触状态.

此外,在理论值2中, , 和取不同的数值, 将直接

影响到拉开力达到稳定时的停留时间的大小. 从图 12可以看出,当 n 取 1.65 时,与实验值的停留时间 比较接近;当 n 接近 1 时,达到平衡的时间更长. 在 实际应用过程中,只能先对流体的流变性质进行多 次测量以确定 n 值,才能通过(24)式和(25)式得出 拉开力和停留时间的关系.

5.结 论

通过理论分析 ,得出了在考虑相对湿度影响下

跳触距离的计算公式. 跳触距离与上试样球的半径、悬臂梁的弹性系数以及相对湿度有关系. 实验 证明,跳触距离随相对湿度增加而增大,随上试样球 半径的增大而增大.

利用单峰接触模型和幂律流体的本构方程,对 表面吸附的水膜进行了动力学分析,改进了描述拉 开力和停留时间关系的方程.实验结果表明拉开力 随停留时间增加而增加,当达到平衡时,拉开力趋于 稳定.理论计算值与实验结果有类似的变化规律, 理论值比实验值偏小.

- [1] Vinogradova O I, Horn R G 2001 Langmuir 17 1604
- [2] Duan F L, Luo J B, Wen S Z 2005 Acta Phys. Sin. 54 2832 (in Chinese) [段芳莉、雒建斌、温诗铸等 2005 物理学报 54 2832]
- [3] Xu Z M, Huang P 2006 Acta Phys. Sin. 55 2427 (in Chinese) [许中明、黄 平 2006 物理学报 55 2427]
- [4] Yuan X P , Chen H B Zhen Z G 2006 Chin . Phys. 15 1464
- [5] Komvopoulos K 2003 J. Adhesion Sci. Technol. 17 477
- [6] Qian L M, Luo J B, Wen S Z 2000 Acta Phys. Sin. **49** 2247 (in Chinese) [钱林茂、雒建斌、温诗铸 2000 物理学报 **49** 2247]
- [7] Wei Z , Zhao Y P 2004 Chin . Phys . 13 1320
- [8] Gao B, Gai Z, Yang W S et al 1997 Acta Phys. Sin. 46 688 (in Chinese)[高 波、盖 峥、杨威生等 1997 物理学报 46 688]
- [9] Alexandre M F , Mukul M S 2001 J. Colloid Interface Sci. 233 73
- [10] Jang J , Schatz G C , Ratner M A 2004 J. Chem. Phys. 120 1157
- [11] Michael S, Manfred F, Rudolf R 1998 J. Appl. Phys. 84 391
- [12] Raviv U , Pierre L , Jacob K 2002 J. Chem. Phys. 116 5167
- [13] Wang X P, Liu L, Hu H L et al 2004 Acta Phys. Sin. 53 1008 (in Chinese)[王晓平、刘 磊、胡海龙等 2004 物理学报 53 1008]
- [14] Zhang X H , Li G , Wu Z H et al 2005 Chin . Phys . 14 1774

- [15] Gady B , Schleef D , Reifenberger R et al 1998 J. Adhesion 67 291
- [16] Junho C , Takahisa K 2001 Tribology Transactions 44 19
- [17] Mate C M 1992 J. Appl. Phys. 72 3084
- [18] Chilamakuri S K , Bhushan B 1999 J. Appl. Phys. 86 4649
- [19] Shanahan M E R 2001 Langmuir 17 8229
- $\left[\begin{array}{c}20\end{array}\right]\quad Gao\ C$, Bhushan B 1995 Wear $190\ 60$
- [21] Israelachvili J N 1990 Intermolecular and surface forces (London: Academic) 176
- [22] Xiao X D , Qian L M 2000 Langmuir 16 8153
- [23] Israelachvili Jacob N 1972 Proc. R. Soc. Lond. A 331 39
- [24] Wen S Z 1998 Nano tribology (Beijing: Tsinghua University) (in Chinese) [温诗铸 1998 纳米摩擦学(北京 清华大学 233]
- [25] Li Z M 1998 Non-Newtonian fluid mechanics (Dongying: Petroleum University)(in Chinese)[李兆敏 1998 非牛顿流体力学(东 营:石油大学)]
- [26] Orr F M , Scriven L E , Rivas A P 1975 J. Fluid Mech . 67 723
- [27] Patton S T , Eapen K C , Zabinski J S 2001 Tribology Inter . 34 481
- [28] Adamson A W 1990 Physical chemistry of surfaces (New York: Wiley)606

Analysis of adhesion process between material surfaces *

Qing Tao Shao Tian-Min Wen Shi-Zhu

(State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)
 (Received 30 March 2006; revised manuscript received 10 August 2006)

Abstract

In this paper, adhesion process of two material surfaces was analyzed. Formulas for calculating jumping distance were deduced. The results of analysis showed that the jumping distance was retated to the radius of spheres, elastic modulus of the spring and the relative humidity. Effect of relative humidity was also discussed. Basing on single asperity model and the constructive equations for power-law fluid, the formulas for describing the relationship between pull-off force and the rest time were improved. Jump-to-contact force and pull-off-force were measured by a self-built adhesion apparatus.

Keywords : adhesion , van der Waals force , relative humidity , water film PACC : 6810C , 4630P , 6825

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2002CB716201) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50475012).