

固液界面反应润湿动力学的表征与计算

林长顺^a, 顾逸乔^a, 王婷婷^a, 朱定一^a, 王连登^b

(福州大学 a.材料科学与工程学院 b.机械工程与自动化学院, 福州 350108)

摘要: **目的** 获得在反应润湿过程中固液界面能与时间变化的关系, 掌握反应润湿动力学的核心问题。**方法** 基于反应润湿过程中反应界面处的三相能量处于动态平衡状态, 以反应界面新相覆盖率 α 和界面活性元素占位浓度分数 Φ_s 为变量, 结合 Young 方程带入边界条件进行数学推导, 并且进一步采用 Dezellus 推出的 $\cos\theta-t$ 关系的动力学方程进行理论推导。通过真空熔炼炉炼制 NiSi 合金, 采用改良座滴法, 在高温真空润湿仪中的石墨基板上进行润湿实验, 用高分辨率的 CCD 相机拍摄反应润湿过程中接触角的变化, 获取接触角数据, 结合公式计算, 验证动力学方程。**结果** 理论推导出了固液界面能与时间关系的动力学方程。该方程与文献中将固液界面能在反应过程的瞬时差值作为驱动力所推方程相同, 也与 Dezellus 推出的 $\cos\theta-t$ 关系经推导后的动力学方程完全相同。该动力学方程中固液界面能与时间呈指数规律降低的关系。Ni-Si/C 体系润湿实验的结果表明, 在界面反应控制阶段, 固液界面能随反应时间呈指数规律降低, 与理论推导的动力学方程中固液界面能随反应时间的变化规律一致, 结合动力学方程与 Arrhenius 方程计算出 Ni-45%Si/C 体系的界面反应激活能为 239 kJ/mol, 与文献中所报道的数值接近。**结论** 反应润湿过程中, 该反应动力学方程切实可靠, 固液界面能随时间呈指数规律降低的关系, 能够为材料表面改性与涂层中的润湿性问题提供理论参考。

关键词: 反应界面; 固液界面能; 动力学; 润湿性; 接触角; Young 方程; NiSi 合金

中图分类号: Q793 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)08-0177-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.08.024

Characterization and Calculation of Dynamics of Reactive Wetting at Solid-Liquid Interface

LIN Chang-shun^a, GU Yi-qiao^a, WANG Ting-ting^a, ZHU Ding-yi^a, WANG Lian-deng^b

(a.School of Materials Science and Engineering, b.School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain the relationship of solid-liquid interface energy changing over time during the reaction wetting process and master the core problem of reaction wetting kinetics. Theory derivation: during reaction wetting process, three-phase energy was in dynamic equilibrium at reaction interface. Based on this, new phase coverage rate α at the reaction interface and the fraction of interface active element occupancy concentration Φ_s were taken as two variables so that Young's equation and the boundary conditions could be used for mathematical derivation. Dezellus's $\cos\theta-t$ relationship dynamic

收稿日期: 2019-02-26; 修订日期: 2019-04-11

Received: 2019-02-26; Revised: 2019-04-11

作者简介: 林长顺 (1994—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为表面工程与润湿。

Biography: LIN Chang-shun (1994—), Male, Master, Research focus: surface engineering, wetting.

通讯作者: 朱定一 (1958—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为表面工程、焊接、润湿。邮箱: zdy7081@163.com

Corresponding author: ZHU Ding-yi (1958—), Male, Doctor, Professor, Research focus: remanufacturing engineering, welding, wetting. E-mail: zdy7081@163.com

equation was also used for further theoretical derivation. Experimental verification: NiSi alloys were refined by vacuum melting furnace, and wetting experiments on graphite substrate were carried out in a high temperature vacuum humidifier by modified seat drop method. Change of contact angle during the reaction wetting process was recorded by a high resolution CCD camera to get contact angle data. The kinetic equation was verified by the data and formula. Through theoretical derivation, kinetic equation of the relationship between solid-liquid interface energy and time was derived. This equation was the same as the equation with instantaneous difference of solid-liquid interface energy as driving force during reaction process, and also identical to the equation derived by the Dezellus's $\cos\theta$ - t relationship. In the kinetic equation, the solid-liquid interface energy was exponentially reduced over time. Results of wetting experiment by Ni-Si/C system showed that solid-liquid interface energy decreased exponentially with reaction time during the interface reaction control stage, which was consistent with solid-liquid interface energy changing with reaction time in the theoretically derived kinetic equation. Moreover, the activation energy of interfacial reaction of Ni-45wt%Si/C system was calculated to be 239 kJ/mol in combination with the kinetic equation and Arrhenius equation, which was close to the value reported in literature. The reaction kinetics equation is reliable in reactive wetting process. The relationship between solid-liquid interface energy and time is exponentially reduced, which can provide a theoretical reference for surface modification and wettability in coatings.

KEY WORDS: reaction interface; solid-liquid interface energy; dynamic; wettability; contact angle; Young equation; NiSi alloys

反应润湿是材料表面改性、涂层制备、焊接、粉末烧结、冶金反应的重要内容,掌握反应动力学规律对控制反应产物组织、界面层厚度、改善界面结合性能具有重要意义^[1-5]。目前在反应固液界面能的热力学计算方面取得了新的进展^[6-8],然而在动力学研究中关于固液界面能随时间变化的解析方程很少,国际上已建立的反应润湿动力学公式大部分为接触角 θ 与时间 t 或固液界面半径 r 与时间 t 之间的关系^[9-11],如 Blake 与 Li 的分子动力学模型^[12-14]、de Gennes 的半经验公式^[15]、Starov 与 Zhang 的流体动力学模型^[16-17]、Mortensen 的扩散控制铺展模型^[18]以及 Eustathopoulos 的反应控制铺展模型^[19]。

1997 年, de Gennes 提出经过界面反应时间 t , 接触角从初始态到该时刻所改变的数值为 $\theta(t)$, 它与时间成指数关系^[20]。

$$\theta(t) = \theta_m [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (1)$$

式中: θ_m 为经历了界面完整反应后接触角的最大改变值, τ 为弛豫时间。由于液体在固体表面的反应润湿铺展速率通常较慢, Shanhan 和 de Gennes^[21]认为液滴在反应界面上尚未发生化学反应时遵循 Young 方程:

$$(\gamma_s - \gamma_{sl})_0 = \gamma \cos \theta_i \quad (2)$$

如果界面发生反应,则在某一时间 t 有以下对应的动态平衡关系:

$$(\gamma_s - \gamma_{sl})_t = \gamma \cos \theta_e(t) \quad (3)$$

Shen 等^[22]在研究液态 Al 在 TiC 基板上的反应润湿现象时,采用了具有指数特点的动力学公式:

$$\theta(t) - \theta_e = (\theta_i - \theta_e) \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau} \right)^n \right] \quad (4)$$

式中: $\theta(t)$ 为任意时刻的接触角, θ_i 为反应初始态接触角, θ_e 为反应终态接触角。Shen 等通过选择

合适的拟合参数 n 和特征时间 τ , 使计算获得的 $\theta(t)$ - t 曲线与实验数据很好地拟合。

Dezellus 等^[23]在研究接触角随反应时间的变化速率时,推出瞬时接触角 θ 与反应界面新相覆盖率 α 之间的关系:

$$\cos \theta(t) = \alpha \cos \theta_e + (1 - \alpha) \cos \theta_i \quad (5)$$

当界面新相完全形成时, $\alpha=1$, 通过 α 与时间的关系^[23-24]推出:

$$\cos \theta_e - \cos \theta = (\cos \theta_e - \cos \theta_i) \exp(-kt) \quad (6)$$

从而将界面反应润湿的动力学问题表征为接触角的余弦值与时间 t 之间的函数,该方程也具有指数关系,计算结果与实验结果符合较好。

Kim 等^[25]在研究固液界面反应动力学时,分别以经典的流体力学模型、分子动力学模型、反应控制模型、扩散控制模型为基础,推出关于接触角与时间的公式,但均未能反映固液界面物理化学性质的变化规律,而接触角变化的根本原因是固液界面能在反应过程中不断改变^[26]。

朱定一等^[27-28]将固液界面能的瞬时差值 $\Delta\gamma_{sl}(t) = \gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e$ 作为润湿铺展驱动力,将界面原子之间的反应速率 ν 作为控制因素,建立了液固界面能变化速率的动力学方程:

$$\frac{d\gamma_{sl}}{dt} = \Delta\gamma_{sl}(t) \cdot \nu \quad (7)$$

其中, $\gamma_{sl}(t)$ 是 t 时刻的固液界面能, $(\gamma_{sl})_e$ 是终态(平衡态)固液界面能。若界面反应过程中差值 $\Delta\gamma_{sl}(t)$ 越大,则反应速率越快。固液界面间原子的反应速率 ν 越快,则固液界面能的变化速率越大,当 $\Delta\gamma_{sl}(t)$ 趋于 0 时,液体在固体表面的铺展行为停止。通过代入初始条件和边界条件求解,得到了固液界面能 γ_{sl} 与反应时间 t 的动力学方程:

$$\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_e + (\Delta\gamma_{sl})_{\max} \cdot \exp(-kC \cdot t) \quad (8)$$

$(\Delta\gamma_{sl})_{\max} = (\gamma_{sl})_i - (\gamma_{sl})_e$ 为固液界面能反应前后的最大差值, 该方程表明固液界面能随时间呈指数规律降低。通过对 Al-Si/SiC^[27]、Au-Si/C^[29] 润湿体系进行实验探讨, 获得的计算结果与实验结果一致。本文从另一路径出发对这一反应动力学方程作了理论证明, 并通过 NiSi/C 体系进行实验验证。

1 动力学方程理论推导

1.1 根据反应界面新相覆盖率推导

Dezellus 根据复合界面中 Cassie^[30] 方程的接触角关系, 引入反应界面新相覆盖率 α , 得到任意时刻接触角 $\theta(t)$ 与反应界面新相覆盖率 α 之间的动力学关系式^[23]:

$$\cos\theta(t) = \alpha \cos\theta_e + (1-\alpha) \cos\theta_i \quad (9)$$

式中: α 为 t 时刻反应界面新相覆盖率, $0 \leq \alpha \leq 1$; $\theta(t)$ 为瞬时接触角。

反应初期固液界面受反应快慢控制, 液滴三相线边界的铺展移动速率慢于三相界面能的平衡调整速率, 此时反应润湿过程是一个动态平衡过程, 即任意时刻的三相能量关系满足变化中的 Young 方程^[21]:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl}(t) + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta(t) \quad (10)$$

可得到以下方程组:

$$\begin{cases} \gamma_{sg} = \gamma_{sl}(t) + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta(t) \\ \gamma_{sg} = (\gamma_{sl})_i + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta_i \\ \gamma_{sg} = (\gamma_{sl})_e + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta_e \end{cases} \quad (11)$$

该方程组表示三相表面能与固液界面能之间的关系, 第一个方程表示在任意时刻的关系, 第二个方程为在反应初始态时的关系, 第三个方程为在反应终态时的关系。将这三个方程代入式 (9) 得到:

$$\gamma_{sl}(t) = \alpha \cdot (\gamma_{sl})_e + (1-\alpha) \cdot (\gamma_{sl})_i \quad (12)$$

式 (12) 为任意时刻固液界面能 $\gamma_{sl}(t)$ 与反应界面新相覆盖率 α 之间的关系。 $\gamma_{sl}(t)$ 和 α 均为与时间有关的函数, 对时间求导得到:

$$\frac{d\gamma_{sl}}{dt} = -(\Delta\gamma_{sl})_{\max} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \quad (13)$$

Dezellus 假设体系的铺展动力学在局部化学平衡条件下主要是界面的溶解过程或反应产物在界面的生成过程, 得到:

$$\frac{d\alpha}{dt} = -k(1-\alpha) \quad (14)$$

其中 k 为某一动力学常数, 单位为 s^{-1} 。将式 (12)、(14) 代入到式 (13) 中, 得到固液界面能随时间的变化速率:

$$\frac{d\gamma_{sl}}{dt} = -k[\gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e] \quad (15)$$

对式 (15) 两边积分:

$$\int \frac{1}{\gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e} d\gamma_{sl} = \int (-k) dt \quad (16)$$

$$\ln[\gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e] = -kt + b \quad (17)$$

将初始条件 $t=0$ 时的 $\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_i$ 代入到积分公式 (17) 中, 得到任意时刻固液界面能与时间关系的动力学方程:

$$\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_e + (\Delta\gamma_{sl})_{\max} \cdot \exp(-k \cdot t) \quad (18)$$

该动力学方程与方程式 (8) 的形式非常相近, 仅时间 t 前的系数不同, Dezellus 定义 k 为某一动力学常数, 而式 (8) 中的 k 为反应速率常数, 遵从 Arrhenius 关系。笔者认为反应动力学问题与反应温度 T 和参与反应原子的浓度 C 有关。

1.2 通过界面浓度分数 ϕ_s 推导

与 Dezellus 提出反应界面新相覆盖率不同的是, de Gennes 引入了界面浓度分数 ϕ_s 的概念^[15], 界面反应原子的浓度分数遵循以下动力学方程:

$$\frac{d\phi_s}{dt} = k \cdot c(1-\phi_s) \quad (19)$$

$$\phi_s = 1 - \exp(-t/\tau) \quad (20)$$

其中, ϕ_s 为液相中的反应原子实际在固液界面上所占有的浓度分数, 也称浓度的饱和度; k 为反应速率常数, 遵从 Arrhenius 关系; τ 为弛豫时间。当活性原子占满有效反应位置时, $\phi_s = 1$ ($0 \leq \phi_s \leq 1$)。与反应界面新相覆盖率 α 相比, 反应原子在界面上的浓度分数 ϕ_s 更客观地体现了界面原子连续变化的事实。因此用界面反应原子的浓度分数 ϕ_s 代替反应界面新相覆盖率 α , 代入式 (12) 中得到:

$$\gamma_{sl}(t) = \phi_s (\gamma_{sl})_e + (1-\phi_s) (\gamma_{sl})_i \quad (21)$$

将式 (21) 对时间 t 求导得到:

$$\frac{d\gamma_{sl}}{dt} = -(\Delta\gamma_{sl})_{\max} \frac{d\phi_s}{dt} \quad (22)$$

将 de Gennes 在文献^[15]中推导的式 (19) 代入式 (22) 中得到:

$$\frac{d\gamma_{sl}}{dt} = -kC[\gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e] \quad (23)$$

对式 (23) 两边积分, 并带入初始条件 ($t=0$, $\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_i$), 最终得到:

$$\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_e + (\Delta\gamma_{sl})_{\max} \cdot \exp(-kC \cdot t) \quad (24)$$

对比式 (8) 和 (24), 两个动力学式完全相同。

1.3 根据 Dezellus 的 $\cos\theta-t$ 关系推导

基于反应润湿的动态平衡假设, 将式 (11) 代入 Dezellus 建立的方程式 (6) 中, 同样得到本研究所推方程式 (8):

$$\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_e + [(\gamma_{sl})_i - (\gamma_{sl})_e] \cdot \exp(-kC \cdot t) \quad (25)$$

$$\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_e + (\Delta\gamma_{sl})_{\max} \exp(-k \cdot t) \quad (26)$$

表明两个方程的形式是一样的, 仅时间 t 前的系数 k 不同, 因此该动力学方程得到证明。

以上可以看到该动力学方程建立的基础是界面能的动态平衡, 通常由于液滴具有流动性, 三相能量总是可以通过液滴形状调整而快速达到平衡, 因此反应润湿体系均可采用式(24)计算固液界面能。

对推出的反应动力学式(8)两边取对数, 得到 $\ln[\gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e]$ 与时间 t 呈线性关系:

$$\ln[\gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e] - \ln(\Delta\gamma_{sl})_{\max} = -kC \cdot t \quad (27)$$

因此若通过实验数据得出 $\ln[\gamma_{sl}(t) - (\gamma_{sl})_e]$ 与时间 t 是线性关系, 则表明所建立的动力学公式正确。

2 试验

2.1 样品制备

试验采用高纯石墨板(99.99%)为基板, 尺寸为 20 mm×20 mm×5 mm, 对石墨基板进行抛光处理至镜面。选用纯度为 99.99% 的 Ni 和 99.999% 的 Si 为原料, 用真空电弧炉熔炼合金, 当炉内真空度达到 5×10^{-4} Pa 后充入氩气熔炼, 经熔炼 3 次后, 获得成分均匀的 Ni-35%Si、Ni-45%Si、Ni-55%Si (质量分数, 下同) 三种成分合金, 将 NiSi 合金锭切割成 3 mm×3 mm×3 mm 的小立方体备用。将抛光后的石墨板和切好的 Ni-Si 合金置于丙酮中, 通过超声波清洗 3 次, 随后置于无水乙醇中超声清洗 2 次, 而后用去离子水冲洗并用吹风机吹干, 使样品表面洁净。

2.2 润湿性实验

润湿性实验采用改良的座滴法, 在 1532 K 的真空中, 分别测定 Ni-35%Si、Ni-45%Si、Ni-55%Si 合金与石墨基板的润湿行为, 对 Ni-45%Si 合金分别进行 1473、1523、1573 K 三个不同温度的润湿性实验。实验装置和实验方法如文献[31—32]所述, 该方法是先将样品与基板隔离, 当炉内到达设定温度后, 再将合金通过管道滴落在基板上, 这样可以使样品熔化迅速, 防止了液体表面氧化。润湿实验过程中采用高分辨率 CCD 数码相机摄取图像, 每隔 1 s 拍两张接触角照片, 当液滴形状基本不变时, 结束拍摄。利用 ADSA 软件处理润湿过程中采集到的图像, 该软件会对图像中的液滴形状进行拟合, 并对拟合结果进行分析获得接触角的数据。为了减少误差, 每张图像用软件处理 3 次, 对测得的 3 次接触角数据取平均值, 从而获得更准确的合金液滴与石墨基板的接触角数值。

3 结果与分析

3.1 接触角与时间关系

图 1a 为 $T=1523$ K, Si 含量为 35%、45%、55%

时, Ni-Si 合金在石墨基板上接触角随时间的变化曲线。根据图中接触角的变化趋势, 将润湿过程大致分为两个阶段: I) 界面反应控制阶段; II) 界面扩散控制阶段。Dezellus 等^[23]在研究反应控制体系中也有类似划分。图中 t_N 为第 I 阶段和第 II 阶段的转折点, θ_N 为转折点处的接触角, 该转折点 t_N 与 Dezellus 的 $\cos\theta-t$ 关系取对数后的临界点保持一致。第 I 阶段中, 接触角随时间呈现快速下降的趋势, 而 II 阶段中接触角随时间变化的幅度很小。反应控制阶段向扩散控制阶段转变的机制主要是: 在液滴铺展过程中, 三相线附近存在一个混合区(三相线边界处液滴下方存在一块未反应的石墨表面区域)^[23], 此时 $0 \leq \alpha < 1$ 。混合区随着反应时间的进行逐渐减小, 当 $\alpha=1$ 时, 可认为混合区几乎消失, 且三相线上的三相能量处于平衡状态。此时由于合金和石墨基板之间存在原子浓度差, 反应控制阶段结束并向扩散控制阶段转变。

图 1b 为初始接触角和终态接触角随 Si 含量的变化曲线, 当 Si 含量从 35% 增加至 55% 时, NiSi 合金在该阶段的初始接触角 θ_0 从 160° 下降至 148° , 终态接触角从 29° 减少至 20° , 而后又上升至 29° 。可见, Si 含量为 35%~45% 时, 随着 Si 含量的增加, 接触角的变化速率加快, 终态接触角降低, 促进反应的润湿性; 当 Si 含量从 45% 增加至 55% 时, 接触角的变化速率变缓, 终态接触角增大, 降低了润湿性。然而值得注意的是, 当 Si 含量在 55% 时, 其反应初期的反应速率均大于 Si 含量为 35%、45% 时的反应速率, 当 $t > 250$ s 时, 反应速率逐渐慢于 Si 含量为 35% 和 45% 时的反应速率。这是因为反应初期生成的大量 SiC 聚集在界面处, 阻碍了 Si 原子扩散, 导致界面处的 Si 浓度降低, 进而影响界面处 Si 原子与 C 原子的反应。

图 1c 为在 1473~1573 K 温度范围内 Ni-45%Si/C 体系的接触角变化曲线, 其阶段的划分与图 1a 保持一致。可见随着实验温度的提高, 接触角的变化速率加快, 反应速率加快, 临界转变温度 t_N 逐渐提前。图 1d 为 Ni-45%Si/C 体系的初始接触角和终态接触角随温度的变化曲线, 如图 1d 所示, 随着温度的升高, 对初始接触角影响不大, 而终态接触角由 26° 降低至 13° , 表明温度升高能够改善 Ni-45%Si/C 体系的润湿性。

3.2 固液界面能与时间的关系

de Gennes 认为在反应润湿过程中三相能量处于动态平衡状态, 即任意时刻的三相能量关系满足变化中的 Young 方程^[21], 则有固液界面能的计算方法^[33-34]:

$$\gamma_{sl}(t) = \frac{\gamma_g}{2} \cdot \left[\sqrt{1 + \sin^2 \theta(t)} - \cos \theta(t) \right] \quad (28)$$

通过实验记录 $\theta(t)$ 与时间 t 的数据, 根据公式(27)进一步计算得到 $\gamma_{sl}(t)$ 。图 2a 为 $T=1523$ K 时,

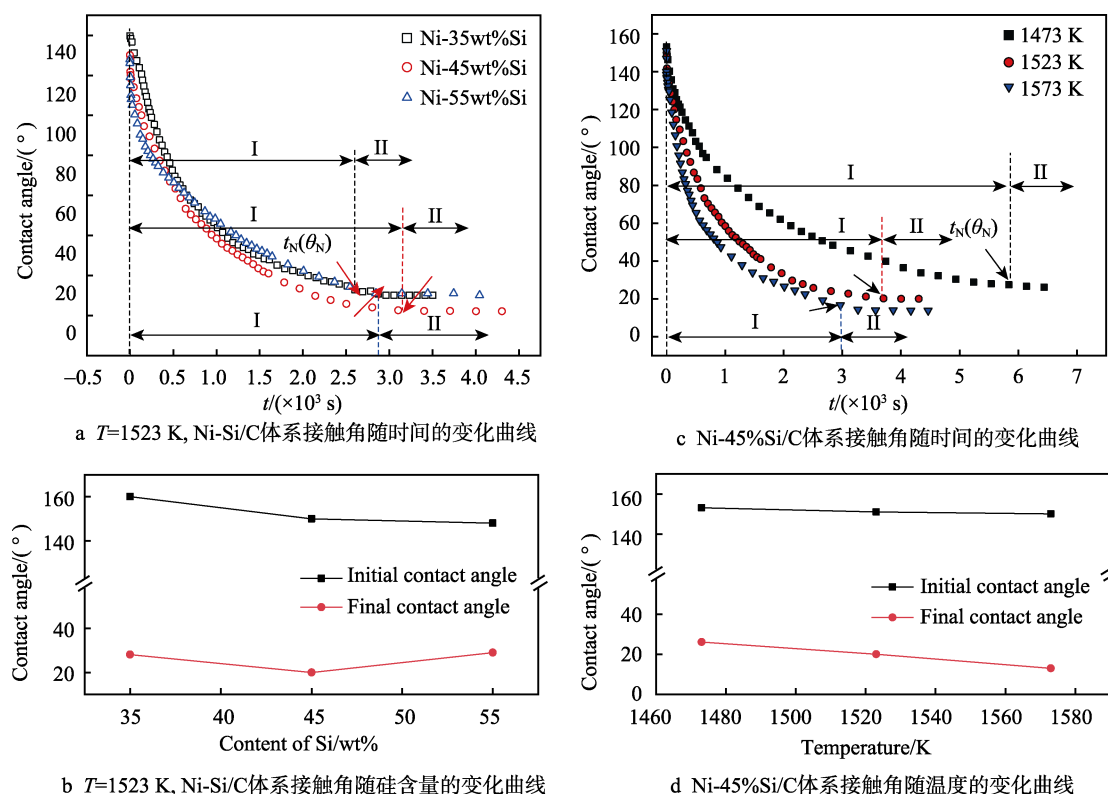


图 1 Ni-Si/C 体系接触角变化曲线

Fig.1 Change curves of contact angle of Ni-Si/C system when $T=1523$ K with time (a) and Si content (b); change curves of contact angle of a Ni-45wt%Si/C system with time (c) and temperature (d)

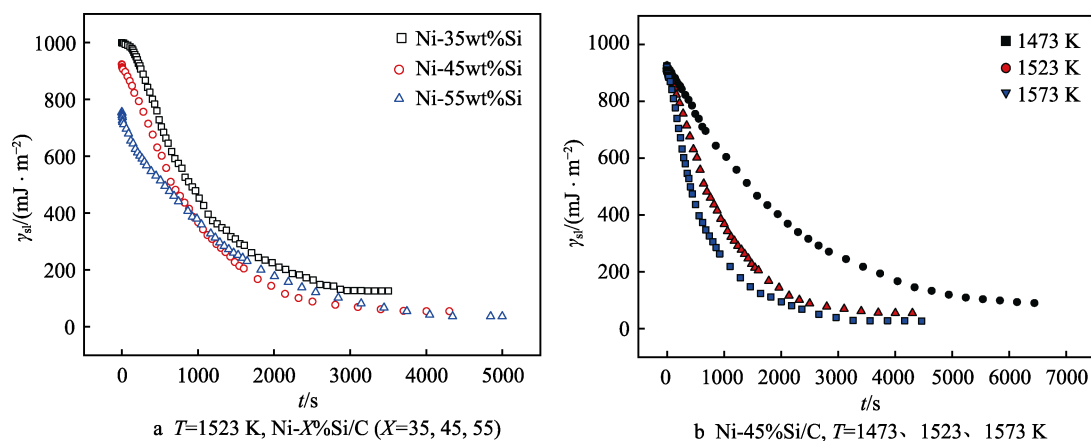


图 2 固液界面能随时间变化关系图

Fig.2 Change of solid-liquid interface energy with time

Ni- X %Si/C ($X=35, 45, 55$) 的 γ_{sl} 随时间的变化关系; 图 2b 为 Ni-45wt%Si/C 在 1473、1523、1573 K 温度下, γ_{sl} 随时间的变化关系。根据曲线也可将其大致分为两个阶段, 其阶段的划分与接触角随时间变化关系中的阶段划分保持一致。从图 2 可知, 整个过程中 γ_{sl} 的变化速率逐渐减小, 到扩散控制阶段, 变化速率接近于 0。这是由于在界面反应控制阶段, Si 原子作为活性原子不断与溶解的 C 原子反应生成 SiC, 导致 Si 原子含量逐渐减少, 且界面处反应产物逐渐增加, 降低了 Si 原子的扩散速率, 从而使界面反应减缓。正如林巧力^[35]所述, 单一受反应控制的润湿铺展行为必

须要求活性组元在合金熔体中达到一定值, 当低于此值时, 会出现活性组元在界面上的吸附和反应共同控制液滴铺展, 因而固液界面能的变化速率逐渐变慢。从图 2a 中可以看出, Ni- X %Si/C ($X=35, 45, 55$) 的初始态固液界面能为 998~754 mJ/m^2 , 终态固液界面能为 126~37 mJ/m^2 , 可见 Si 含量的增加降低了 NiSi 合金初始态固液界面能。根据图 2b 所示, Ni-45wt%Si/C 初始态固液界面能为 922~924 mJ/m^2 , 终态固液界面能为 27~90 mJ/m^2 , 这表明温度升高, Ni-45wt%Si/C 体系初始固液界面能变化不大, 终态固液界面能逐渐减小。

3.3 动力学曲线验证

图 3a—c 为 Ni-X%Si ($X=35、45、55$) 的 $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]$ 与时间 t 的关系曲线, 即动力学曲线。值得注意的是, $(\gamma_{sl})_e$ 比通过计算所得的终态固液界面能稍小, 这是为了避免取对数后产生负无穷大的影响^[27]。通过图 3 可以看出, 动力学曲线大致分为两个阶段, 对应于 3.1 节中提到的界面反应控制阶段和界面扩散控制阶段。在界面反应控制阶段中, Ni-X%Si/C ($X=35、45、55$) 的 $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]$ 与时间 t 呈现线性函数关系,

通过进一步函数拟合发现, 三者与直线的拟合优度决定系数 R^2 均大于 0.98, 呈现较优的拟合度。图 3d 为 Ni-45%Si/C 合金的 $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]$ 与时间 t 在不同温度 ($T=1473、1523、1573$ K) 下的关系曲线, 可以看出: 在界面反应控制阶段中, 不同温度下 Ni-45%Si 的 $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]$ 与时间 t 均呈现出线性关系, 通过函数拟合发现, 其拟合优度决定系数 $R^2>0.98$, 呈现较优的拟合度。随着温度的升高, 直线斜率逐渐增大, 表明界面反应控制阶段中, 反应速率逐渐加快。

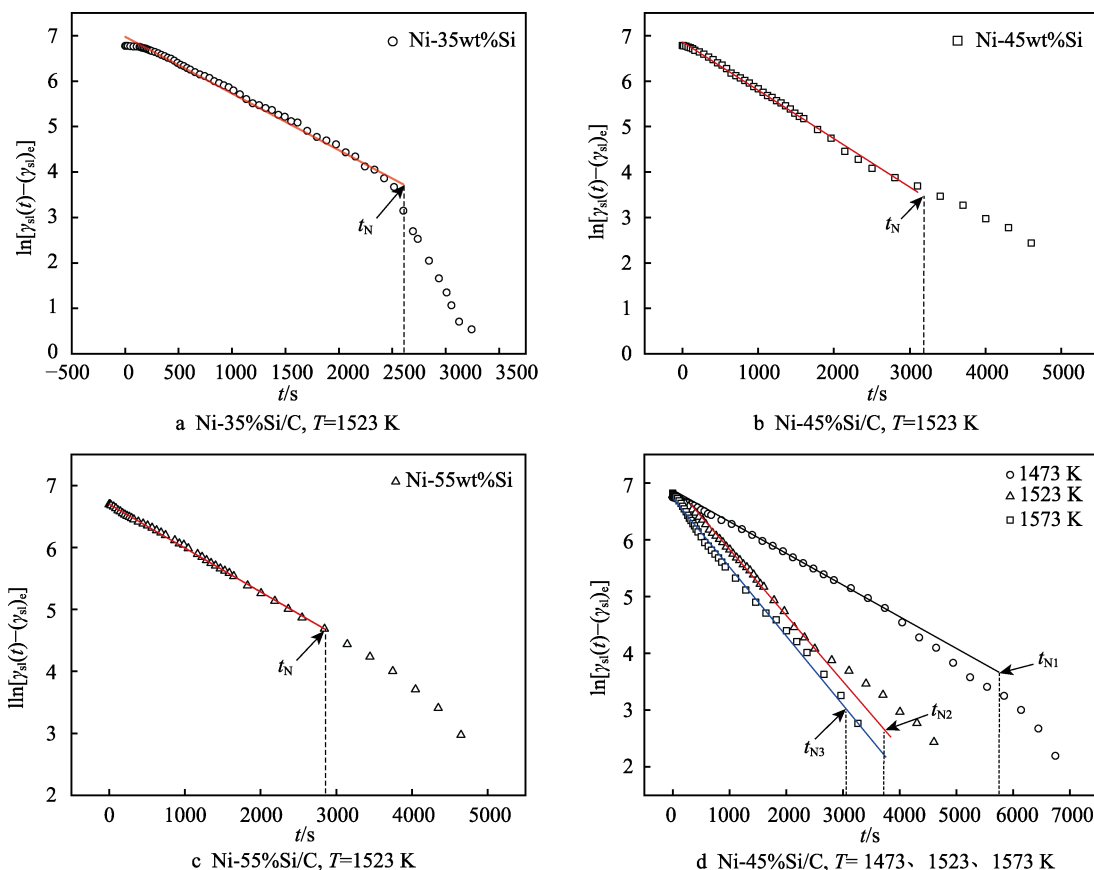


图 3 $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]$ 随时间的变化关系图

Fig.3 Change of $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]$ with time

Dezellus 等人^[23]在研究反应型润湿体系的接触角随时间的变化关系时, 通过引入反应界面新相覆盖率的概念, 得出了 $\cos\theta-t$ 动力学方程, 如公式 (7)。对公式 (7) 两边同取对数可得:

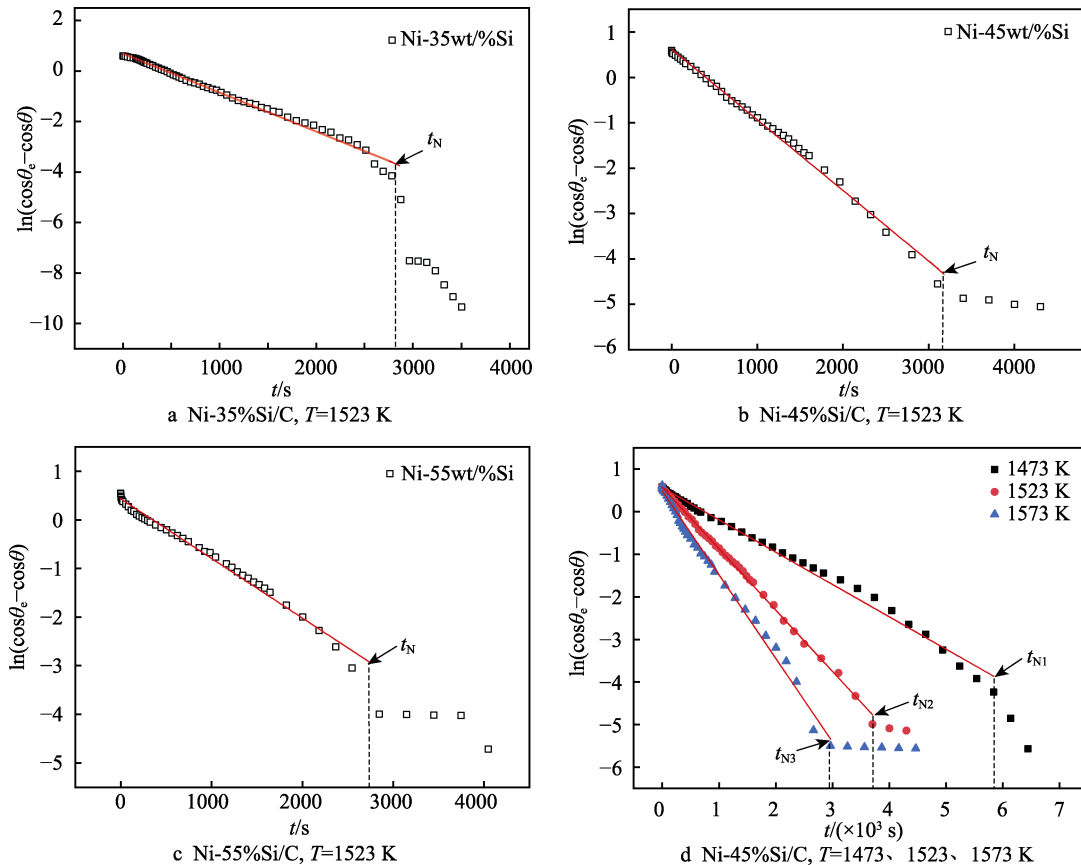
$$\ln(\cos\theta_e - \cos\theta) = \ln(\cos\theta_e - \cos\theta_0) - kt \quad (29)$$

将本实验中 Ni-Xwt%Si ($X=35、45、55$) 的接触角数据带入式 (29) 得到的 $\ln(\cos\theta_e - \cos\theta)$ 与 t 的关系曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 各曲线均存在一个明显的转折点, 使得曲线大致分为两个阶段。对各图中的第一阶段 (即 $t < t_N$) 进行线性拟合, 结果表明各曲线均呈现出较优的拟合度且 $R^2>0.989$ 。因此, 可以认为在第一阶段中, $\ln(\cos\theta_e - \cos\theta)$ 与时间 t 呈线性关系, 即 $\cos\theta_e - \cos\theta$ 与 t 呈指数降低关系。对比图 3 和图 4 可以发现, 在反应控制阶段中, 其动力学曲

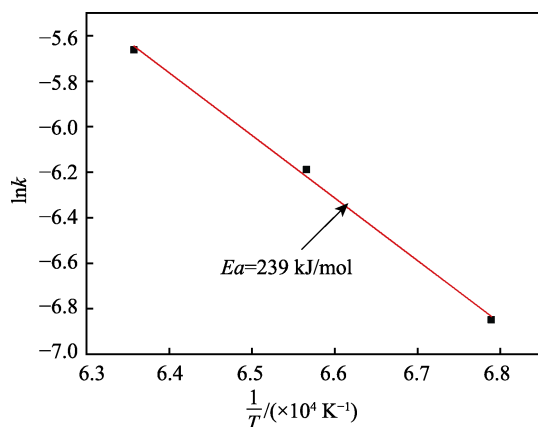
线与 t 均呈线性关系且趋势一致, 因此本动力学方程得到论证。

3.4 界面反应激活能

通过本动力学方程的计算, 在反应控制阶段中, $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]$ 与时间 t 曲线的斜率为 $-kC$, 其中 k 为反应速率常数, C 为参与液相的反应原子浓度。根据 Arrhenius 方程, 通过作 $\ln k$ 与温度 $1/T$ 的曲线, 可以求得反应激活能 E_a 。在反应控制阶段中, 对 Ni-45%Si/C 体系在不同温度 (1473、1523、1573 K) 下的 $\ln[\gamma_{sl}(t)-(\gamma_{sl})_e]-t$ 进行拟合, 依据拟合结果得出斜率分别为 -6.716×10^{-4} 、 -1.3×10^{-3} 、 -2.203×10^{-3} 。对于 Ni-45%Si/C 体系, 其活性原子为 Si 原子, 因此 $C=0.633$ 。通过计算获得反应速率常数 k , 作出 $\ln k$

图 4 $\ln(\cos\theta_e - \cos\theta)$ 与时间 t 的关系曲线Fig.4 Changes of $\ln(\cos\theta_e - \cos\theta)$ with time t

与温度 $1/T$ 的关系曲线, 如图 5 所示, 根据 Arrhenius 方程计算得到该反应活化能 $Ea=239$ kJ/mol。Eustathopoulos 等在发表的论文中计算出 Ni-44.6%Si/C 体系的反应活化能为 244 kJ/mol^[23,36], 因此本文计算的 Ni-45%Si/C 体系反应活化能与文献中所报道的较为接近, 具有一定的合理性。

图 5 $\ln k$ 与温度 $1/T$ 的曲线Fig.5 Relationship curve between $\ln k$ and $1/T$

4 结论

1) 对以固液界面能瞬时差值 $\Delta\gamma_{sl}(t)$ 作为反应型润湿铺展驱动力的动力学方程进行理论验证。基于反

应润湿过程中三相能量的动态平衡, 根据反应界面新相覆盖率 α 、界面浓度分数 Φ_s 以及 Dezellus 建立的 $\cos\theta$ 与 t 动力学方程进行推导, 结合边界条件得到的 $\gamma_{sl}(t)$ 与 t 的动力学方程和以固液界面能瞬时差值 $\Delta\gamma_{sl}(t)$ 作为反应型润湿铺展驱动力的动力学方程保持一致, $\gamma_{sl}(t)$ 与 t 呈指数关系。因此 $\gamma_{sl}(t)$ 与 t 的动力学方程为 $\gamma_{sl}(t) = (\gamma_{sl})_e + (\Delta\gamma_{sl})_{\max} \cdot \exp(-kC \cdot t)$ 。

2) 通过 NiSi 合金在石墨基板上的润湿性实验, 对以固液界面能瞬时差值 $\Delta\gamma_{sl}(t)$ 作为反应型润湿铺展驱动力的动力学方程进行了实验验证, 实验结果表明, 在反应控制阶段中, NiSi 合金的 $\gamma_{sl}(t)$ 与 t 呈指数关系, 与本文中的动力学方程一致。结合本文中的动力学方程与 Arrhenius 方程, 得到 Ni-45%Si/C 体系的反应活化能 $Ea=239$ kJ/mol。

参考文献:

- [1] WHEELING R A, LIPPOLD J C. Effect of composition on grain boundary wetting characteristics in Ni-30Cr weld metal[J]. Welding in the world, 2017, 61(2): 1-10.
- [2] WANG C, ZHENG F, SUN H, et al. Bonding-strengthening technology in coalbed cementing through wettability improvement[J]. Natural gas industry, 2017, 5(1): 54-59.
- [3] JOSHI R, CHHIBBER R. Effect of $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ ratio on the thermophysical and wetting properties of borosilicate

- glass sealant for glass-metal joint[J]. Journal of materials processing technology, 2018, 259: 186-194.
- [4] ILAHI B, ALSAIGH R, SALEM B. Impact of the wetting layer thickness on the emission wavelength of direct band gap GeSn/Ge quantum dots[J]. Materials research express, 2017, 4(7): 1591-2053.
 - [5] BIAN H, FU W, LEI Y Z, et al. Wetting and low temperature bonding of zirconia metallized with $\text{Sn}_{0.3}\text{Ag}_{0.7}\text{Cu-Ti}$ alloys[J]. Ceramics international, 2018, 44(10): 11456-11465.
 - [6] CONG Z, YONG D. A novel thermodynamic model for obtaining solid-liquid interfacial energies[J]. Metallurgical & materials transactions A, 2017, 48(12): 5766-5770.
 - [7] LEROY F, DOS S D J, MÜLLER-PLATHE F. Interfacial excess free energies of solid-liquid interfaces by molecular dynamics simulation and thermodynamic integration[J]. Macromolecular rapid communications, 2010, 30(9-10): 864-870.
 - [8] GOOD R J. Surface free energy of solids and liquids: Thermodynamics, molecular forces, and structure[J]. Journal of colloid & interface science, 1977, 59(3): 398-419.
 - [9] STRÖM G, FREDRIKSSON M, STENIUS P. Contact angles, work of adhesion, and interfacial tensions at a dissolving hydrocarbon surface[J]. Journal of colloid & interface science, 2016, 119(2): 352-361.
 - [10] JÄRNSTRÖM J, JÄRN M, TÄG C M, et al. Liquid spreading on ink-jet paper evaluated by the hydrodynamic and molecular-kinetic models[J]. Journal of adhesion science & technology, 2011, 25(6-7): 761-779.
 - [11] EDDI A, WINKELS K G, SNOEIJER J H. Short time dynamics of viscous drop spreading[J]. Physics of fluids, 2013, 25(1): 013102.
 - [12] BLAKE T D, HAYNES J M. Kinetics of liquid/liquid displacement[J]. Journal of colloid & interface science, 1969, 30(3): 421-423.
 - [13] BLAKE T D, RUSCHAK K J. A maximum speed of wetting[J]. Nature, 1979, 282(5738): 489-491.
 - [14] LI T, LI J, LIN H, et al. Control of wettability transition and coalescence dynamics of droplets on the surface via mechanical vibration: A molecular simulation exploration[J]. Applied surface science, 2019, 473(15): 393-400.
 - [15] GENNES P G D. The dynamics of reactive wetting on solid surfaces[J]. Physica A—statistical mechanics & its applications, 1998, 249(1): 196-205.
 - [16] LI Y, ZHANG H, LI Y, et al. Dynamic control of particle separation in deterministic lateral displacement separator with viscoelastic fluids[J]. Scientific reports, 2018, 8(1): 3618.
 - [17] TASH O A, KOVALCHUK N M, TRYBALA A, et al. Kinetics of wetting and spreading of droplets over various substrates[J]. Langmuir, 2017, 33(18): 4367-4385.
 - [18] MORTENSEN A, DREVET B, EUSTATHOPOULOS N. Kinetics of diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting[J]. Scripta materialia, 1997, 36(6): 645-651.
 - [19] LANDRY K, EUSTATHOPOULOS N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: Linear spreading[J]. Acta materialia, 1996, 44(10): 3923-3932.
 - [20] GENNES P G D. Forced wetting by a reactive fluid[J]. Europhys letters, 1997, 39(4): 407.
 - [21] SHANAHAN M E R, GENNES P G D. Start-up of a reactive droplet[J]. Comptes rendus de l'académie des sciences-series IIB-mechanics-physics-chemistry-astronomy, 1997, 324(4): 261-268.
 - [22] SHI L X, PING S, DAN Z, et al. Reactive wetting in liquid magnesium/silica and magnesium/silicon systems[J]. Materials chemistry & physics, 2011, 256(23): 7043-7047.
 - [23] DEZELLUS O, HODAJ F, EUSTATHOPOULOS N. Chemical reaction-limited spreading: The triple line velocity versus contact angle relation[J]. Acta materialia, 2002, 50(19): 4741-4753.
 - [24] DEZELLUS O, EUSTATHOPOULOS N. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals[J]. Journal of materials science, 2010, 45(16): 4256-4264.
 - [25] KIM C, KANG S C, BALDWIN D F. Experimental evaluation of wetting dynamics models for $\text{Sn}_{63}\text{Pb}_{37}$ and $\text{SnAg}_{40}\text{Cu}_{0.5}$ solder materials[J]. Journal of applied physics, 2008, 104(3): 344.
 - [26] 朱定一, 廖选茂, 戴品强. 反应型固液界面能的理论表征与计算[J]. 科学通报, 2013, 58(2): 181-187.
ZHU D Y, LIAO X M, DAI P Q. Theoretical characterization and calculation of reactive solid-liquid interface energy[J]. Chinese science bulletin, 2013, 58(2): 181-187.
 - [27] REN Y, ZHOU R, ZHU D, et al. The reactive wetting kinetics of interfacial tension: A reaction-limited model[J]. RSC advances, 2017, 7(21): 13003-13009.
 - [28] ZHANG D, ZHU D Y, ZHANG T. Kinetics of reactive wetting of graphite by liquid Al and Cu-Si alloys[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2015, 25(7): 2473-2480.
 - [29] 杨媛, 王婷婷, 朱定一, 等. Au-30%Si 合金熔体与石墨的润湿性及铺展动力学[J]. 中国有色金属学报, 2016, 26(6): 1175-1181.
YANG Y, WANG T T, ZHU D Y, et al. Wettability and spreading dynamics of melting Au-30%Si alloys with graphite[J]. The Chinese journal of nonferrous metals, 2016, 26(6): 1175-1181.
 - [30] CASSIE A B D. Contact angles[J]. Discussions of the faraday society, 1948, 3(5): 11-16.
 - [31] SHI L, PING S, DAN Z, et al. Reactive wetting in liquid magnesium/silica and magnesium/silicon systems[J]. Applied surface science, 2013, 274(6): 124-130.
 - [32] CONG X S, PING S, YI W, et al. Wetting of polycrystalline SiC by molten Al and Al-Si alloys[J]. Applied surface science, 2014, 317: 140-146.
 - [33] 朱定一, 张远超, 戴品强. 润湿性表征体系及液固界面张力计算的新方法(II) [J]. 科学技术与工程, 2007, 7(13): 3063-3069.
ZHU D Y, ZHANG Y C, DAI P Q. Novel characterization of wetting properties and the calculation of liquid-solid interface tension(II) [J]. Science technology and engineering, 2007, 7(13): 3063-3068.
 - [34] 朱定一, 戴品强, 罗晓斌. 润湿性表征体系及液固界面张力计算的新方法(I) [J]. 科学技术与工程, 2007, 7(13): 3057-3062.
ZHU D Y, DAI P Q, LUO X B. Novel characterization of wetting properties and the calculation of liquid-solid interface tension(I) [J]. Science technology and engineering, 2007, 7(13): 3057-3062.
 - [35] 林巧力. 金属熔体在碳化物陶瓷上的润湿性及铺展动力学[D]. 吉林: 吉林大学, 2011.
LIN Q L. Wettability and spreading dynamic of carbide ceramics by molten metals[D]. Jilin: Jilin University, 2011.
 - [36] WHALEN T J, ANDERSON A T. Wetting of SiC, Si_3N_4 , and carbon by Si and binary Si Alloys[J]. Journal of the American ceramic society, 2010, 58(9-10): 396-399.