

反应型固液界面能的理论表征与计算

朱定一*, 廖选茂, 戴品强

福州大学材料科学与工程学院, 福州 350108

* 联系人, E-mail: zdy7081@163.com

2011-12-23 收稿, 2012-04-28 接受

国家自然科学基金(50741007)资助

摘要 反应型固液界面能和固体表面能的表征与计算是材料科学和表面界面科学领域亟待解决的问题. 本文从非平衡力做功出发, 建立了反应润湿体系表面能、界面能之间的数学关系, 所建立的方程是一个具有普遍意义的通式, 发现平衡态的 Young 方程是反应固液界面能量关系的一个特例. 研究表明, 非平衡状态下的固液界面能总是高于平衡状态的固液界面能, 证明了反应界面向平衡态界面转变是一个必然的自发过程. 通过有限固液界面润湿体系确定了固液界面能的数值范围为 $0 \leq \gamma_{sl} \leq \gamma_g$, 给出了计算反应固液界面能和固体表面能的方法, 这一结果对研究材料复合、焊接、粉末冶金烧结、电子器件封装及金属冶金的表面与界面问题具有重要性.

关键词

反应型界面
固液界面能
润湿性
非平衡态
Young 方程
表面张力

焊接、液相烧结、固体表面在液相中的化学反应、冶金过程及一些复合材料的界面反应及润湿行为均属于反应型固液界面类型, 反应型固液界面在材料表面与界面、材料物理化学及材料制备加工中具有重要性. 在界面反应过程中由于固液界面能 γ_{sl} 不断发生着变化, 长期以来反应固液界面能的表征与计算成为表面与界面科学领域的难题. 自 1805 年 Young 方程^[1]推出以来, 采用坐滴法研究固体表面张力和固液界面张力成为该领域的重要内容, 然而 Young 方程是否适用于反应型固液界面? 对此人们存在着疑问; 其次如何对反应界面能进行表征计算, 目前尚没有一致认同的计算方法. Young 方程表明, 固液界面能的数值范围为: $\gamma_{sg} - \gamma_{lg} \leq \gamma_{sl} \leq \gamma_{sg} + \gamma_{lg}$, 从而产生了两个问题: (1) 当 $\theta \rightarrow 0$ 时, 是否存在 $\gamma_{sl} \rightarrow 0$? 即是否存在 $\gamma_{sg} = \gamma_{lg}$? (2) 当接触角大于 90° 以及 $\theta \rightarrow 180^\circ$ 时, 为什么计算出的固液界面能比液体或固体任何一方的表面能还大? Young 方程之所以会产生上述问题是由于无限固液界面润湿体系只能建立沿固液界面方向上的一个方程, 导致 γ_{sl} 的数值范围不能确定, 两个未

知数 γ_{sg} 与 γ_{sl} 的取值在一个方程中具有了任意性. 目前人们对非反应润湿问题进行了广泛深入的研究^[2-5], 普遍认为 $\gamma_{sg} = \gamma_{lg}$ 应该是液体在固体表面完全润湿的理论条件^[6-8], 作者通过建立有限固液界面的平衡态润湿体系^[9,10], 证明了当 $\theta \rightarrow 0$ 时, $\gamma_{sl} \rightarrow 0$, $\gamma_{sg} = \gamma_{lg}$ 是液体在固体表面完全润湿的理论条件, 对 5 种陶瓷^[11] 及 6 种高聚物^[12] 的表面能进行了实验验证, 获得了较好的一致性计算结果, 并通过有限固液界面润湿体系揭示了荷叶表面的疏水性机理^[13]. 然而通过润湿性研究反应界面三相张力之间关系目前尚没有获得严谨、公认的理论方程, 许多研究是对反应润湿现象与结果的描述^[14-16]. 针对反应型润湿体系, Yost 和 Romig^[17] 提出反应润湿的驱动力由两部分构成:

$$\frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{dE}{dr} = \Delta G_f + \Gamma(\theta), \quad (1)$$

式中 E 为体系自由能, ΔG_f 是固液界面处新相形成的驱动力, $\Gamma(\theta)$ 是非平衡界面张力的驱动力, r 为液滴基底半径, 认为界面性质改变所释放能量是反应润湿的主要驱动力.

引用格式: 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. 科学通报, 2013, 58: 181-187

英文版见: Zhu D Y, Liao X M, Dai P Q. Theoretical analysis of reactive solid-liquid interfacial energies. Chin Sci Bull, 2012, 57: 4517-4524, doi: 10.1007/s11434-012-5382-x

Attar 等人^[18]根据非平衡状态时反应界面的接触角 θ_d , 达到平衡状态时接触角 θ_{eq} , 认为必然有非平衡合力 F_x 促使 $\theta_d \rightarrow \theta_{eq}$ 转变, 从而推出下式:

$$F_x = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cdot \cos \theta_d \\ = -\frac{3}{2r} \cdot \gamma_{lg} \cdot (\theta_{eq} - \theta_d) \cdot \sin\left(\frac{\theta_{eq} + \theta_d}{2}\right), \quad (2)$$

式中 r 为液滴基底半径, 说明驱动力 F_x 的大小与界面反应前后接触角的差值有关.

Attard^[19]和 Kolev 等人^[20]在对反应润湿性研究中, 鉴于反应固液界面张力随时间发生着变化, 采用了 Young 方程的修正公式:

$$\gamma_{os} = \gamma_{ws} + \gamma_{ow} \cos \theta + \gamma_d, \quad (3)$$

式中修正项 $\gamma_d = -\beta \cdot d\gamma_c/dt$, β 是待定的线性阻力系数, 其修正项 γ_d 与固液界面能随时间的变化速率成正比. 然而建立在 Young 方程基础上的物理关系, 本质上是热力学能量关系或表面、界面张力之间的关系, 这种关系本身与时间无关, 而动力学问题受反应温度等因素的影响很大. 颜秀文等人^[21]和 Protsenko 等人^[22]都提出一个润湿界面两侧液体的双球冠模型, 假设固液界面反应之后在固体一侧也形成一层很薄的小球冠, 得到与 Young 方程内涵一致的模型, 颜秀文等人^[21]通过该模型提出了用于表征反应固液界面润湿性能的 λ 因子, 利用该因子计算液固和液气二相界面张力差 $[\Delta\sigma(\Delta\sigma = \sigma_{ls} - \sigma_{lg})]$ 和黏附功, 但该模型在假定液相体积不变的前提下却忽略了反应过程中随着接触角变小固液界面面积的铺展增大. Fukuda 等人^[23]在研究 Cu-B/Cu 及 Ag-Bi/Ag 的界面润湿性时, 针对固相一侧被激烈溶解的特点, 采用方程 $[\sigma_{sl}/\sin \theta_v = \sigma_l/\sin \theta_s = \sigma_s/\sin(\theta_1 + \theta_2)]$ 来计算在平衡状态下固体的表面张力和液体的表面张力, 通过测量室温下反应区固、液、气三相之间所形成的夹角进行计算, 所得固液界面能 σ_{sl} 仅代表界面反应达到平衡状态时的数值, 但对于界面溶解不强烈的反应体系, 即当 $\theta_s \rightarrow 180^\circ$ 时, 不难看出该式会因受力无法平衡而无解.

Laurent 等人^[24]将负自由能引入 Young 方程, 在研究活性金属钎料与陶瓷间的润湿性时建立了可能获得的最小接触角公式:

$$\cos \theta_{\min} = \cos \theta_0 - \frac{\Delta\delta_t}{\delta_v} - \frac{\Delta G_t}{\delta_v}, \quad (4)$$

但尚不能判断该公式中哪一项对活性润湿起主

导作用.

反应固液界面能的理论表征及计算是迄今为止尚未解决的问题, 亟需科学而严谨的理论解释和表征, 本文对此作了新的研究.

1 反应型固液界面三相张力之间的热力学关系

Young 方程的推出是建立在润湿体系三相张力平衡以及系统自由能最小原则基础之上, 同时存在以下两个条件:

$$\sum \vec{\gamma}_i = \vec{\gamma}_{sg} - \vec{\gamma}_{sl} - \vec{\gamma}_{lg} \cdot \cos \theta = 0, \quad (5)$$

$$\Delta G = 0. \quad (6)$$

通过上述两个条件均可以推出 Young 方程:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta. \quad (7)$$

在本文中表面能以 γ_i , 表面张力以 $\vec{\gamma}_i$ 表示, 则 $(\vec{\gamma}_i \cdot |\vec{r}|)$ 表示某一方向张力的合力.

但在反应固液界面上, 由于固液界面原子不断地扩散反应, 固液界面能 γ_{sl} 在不断减小, 出现润湿体系三相张力和系统自由能均不平衡的情况:

$$\sum \vec{\gamma}_i = \vec{\gamma}_{sg} - \vec{\gamma}_{sl} - \vec{\gamma}_{lg} \cdot \cos \theta \neq 0, \quad (8)$$

$$\Delta G \neq 0. \quad (9)$$

液滴逐渐沿固相表面润湿铺展的驱动力是三相张力的合力不等于零. 在三相张力的合力作用下, 液滴逐渐沿固体表面铺展使接触角 θ 变小, 这一铺展过程所造成系统自由能 ΔG 的变化首先可以理解为固、液表面及界面三相张力的合力在反应界面方向上将液滴拉开 dA 面积所作的功 Δw .

假设反应润湿固液界面半径增大 dr , 铺展面积增加 dA , 则三相张力的合力沿固液界面方向上作功 Δw :

$$\Delta w = \sum_0^{2\pi} \vec{\gamma}_i \cdot |\vec{r}| \cdot d\vec{r} = \sum_0^{2\pi} \frac{\vec{\gamma}_i \cdot |\vec{r}|}{|\vec{r}|} \cdot |\vec{r}| \cdot d\vec{r}, \quad (10)$$

$$\Delta w = \sum_0^{2\pi} \frac{|\vec{\gamma}_i| \cdot |\vec{r}|}{|\vec{r}|} \cdot |\vec{r}| \cdot d|\vec{r}| = \sum_0^{2\pi} \gamma_i \cdot r \cdot dr,$$

$$\Delta w = \sum_0^{2\pi} (\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \theta) \cdot r \cdot dr,$$

$$\Delta w = \int_0^{2\pi} (\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \theta) \cdot r \cdot dr \cdot d\theta_L, \quad (11)$$

$$\Delta w = 2\pi \cdot (\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \theta) \cdot r \cdot dr,$$

$$\Delta w = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cos \theta) \cdot dA.$$

在上述推导中 θ_L 与 θ 属于不同平面, θ_L 为环固液界面平面上的角度, θ 是垂直于固液界面液滴的接触角.

另一方面,当固液界面面积增大 dA ,则润湿体系总的自由能变化 ΔG 满足下面公式:

$$\Delta G = -\gamma_{sg} \cdot dA + \gamma_{sl} \cdot dA + A \cdot d\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot dA \cdot \cos(\theta - d\theta) \neq 0. \quad (12)$$

与推导平衡态 Young 方程时将固液界面能 γ_{sl} 作为常数不同的是,这里我们将反应固液界面能 γ_{sl} 作为变量处理,并对其进行全微分计算;其次,在恒温恒压条件下,当液体为稀溶液或界面反应过程中液相的浓度变化可以忽略时,液体的体积自由能不变,因此为简化推导起见,式(12)忽略了液体的体积自由能的变化项.

在该反应体系中,系统自由能 ΔG 的改变是由非平衡力作功实现的,由此得到:

$$\Delta w = \Delta G, \quad (13)$$

$$(\gamma_{sg} - \gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cdot \cos\theta) \cdot dA = -\gamma_{sg} \cdot dA + \gamma_{sl} \cdot dA + A \cdot d\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot dA \cdot \cos(\theta - d\theta). \quad (14)$$

解析式(14)得到:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta + \frac{r}{4} \cdot \frac{d\gamma_{sl}}{dr}. \quad (15)$$

式(15)给出了反应型非平衡润湿体系固体表面能(表面张力)、液体表面能(表面张力)和固液界面能(界面张力)三者之间的函数关系.从方程的形式来看,的确是对 Young 方程平衡体系的一个修正,当固液界面能 γ_{sl} 稳定不变时, $d\gamma_{sl}/dr = 0$,则式(15)的结果又返回到 Young 方程的平衡态,表明所推出的式(15)是一个具有普遍意义的通式,而 Young 方程的平衡态是反应固液界面能量关系的一个特例.从推导过程的微分式可以看出,该方程描述的是一个即刻状态下三相能量之间的相互关系,并且始终存在 $d\gamma_{sl}/dr \leq 0$.

为使式(15)更清晰明了,对其作进一步解析:假定界面反应层很薄(如活性钎料在陶瓷表面的润湿),液滴体积不变,并忽略重力变形的影响,则熔融液滴的形状为球冠状,设球冠液滴的曲率半径为 R (如图1所示),则恒体积液体的球冠形状发生改变时,其体积 V 与固液界面半径 r 和接触角 θ 之间有以下函数关系:

$$V = \frac{\pi \cdot R^3}{3} \cdot (2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)^2 = \frac{\pi \cdot r^3 \cdot (2 + \cos\theta) \cdot (1 - \cos\theta)}{(1 + \cos\theta) \cdot \sin\theta}. \quad (16)$$

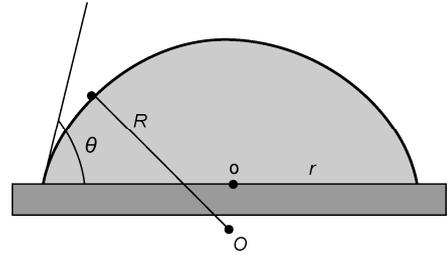


图1 反应型润湿示意图

假设液相体积在反应过程中变化很小可忽略不计,则有:

$$dV = \frac{\partial V}{\partial r} dr + \frac{\partial V}{\partial \theta} d\theta = 0, \quad (17)$$

解析式(17)得到:

$$\frac{dr}{d\theta} = -\frac{r}{(2 + \cos\theta) \cdot \sin\theta}, \quad (18)$$

将式(18)代入式(15)得到:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{lg} \cdot \cos\theta = \gamma_{sl} - \frac{(2 + \cos\theta) \cdot \sin\theta}{4} \cdot \frac{d\gamma_{sl}}{d\theta}. \quad (19)$$

对式(19)积分,带入边界条件 $\gamma_{sl}(\theta=180^\circ) = \gamma_{sg} + \gamma_{lg}$,解析得到:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta - \gamma_{lg} [(\cos^3\theta + 4 \cdot \cos^2\theta + \cos\theta - 6) + \sqrt[3]{16} \cdot (2 + \cos\theta)^{4/3} \cdot (1 - \cos\theta)^{2/3}] / (1 + \cos\theta)^2, \quad (20)$$

令 $f(\theta) = [(\cos^3\theta + 4 \cdot \cos^2\theta + \cos\theta - 6) + \sqrt[3]{16} \cdot (2 + \cos\theta)^{4/3} \cdot (1 - \cos\theta)^{2/3}] / (1 + \cos\theta)^2$,则可以得到:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot [\cos\theta - f(\theta)]. \quad (21)$$

式(21)给出了非平衡状态下固体表面能、液体表面能、固液界面能三者之间的数学关系.与平衡态 Young 方程 $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos\theta$ 进行对比,其差别为增加了一项函数 $f(\theta)$,因此本文将 $f(\theta)$ 定义为非平衡态角因子.

在相同接触角 θ 时,将式(21)与 Young 方程式(7)相减可以得到非平衡态与平衡态固液界面能的差值 $\Delta\gamma_{sl}$:

$$\Delta\gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot f(\theta), \quad f(\theta) = \frac{\Delta\gamma_{sl}}{\gamma_{lg}}. \quad (22)$$

图2是非平衡态角因子 $f(\theta)$ 与接触角 θ 之间的关系曲线,也代表非平衡态与平衡态固液界面能的差值变化曲线.结果表明,非平衡状态下的固液界面能总是高于平衡状态时的固液界面能,图2证明非平衡界面所处的状态是一个热力学不稳定状态,通过界

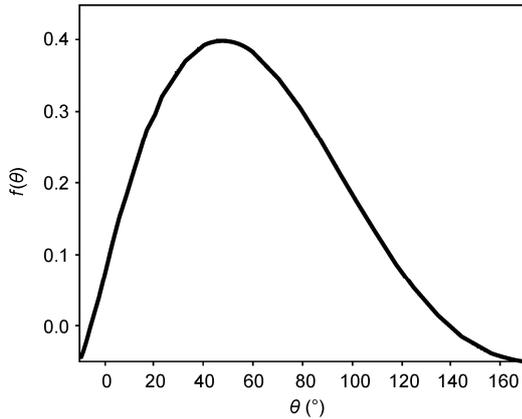


图2 非平衡态角因子 $f(\theta)$ 与接触角 θ 之间的关系曲线

面反应使其能量降低是一个必然的自发过程. 接触角 θ 为 57.36° 时, 非平衡角因子 $f(\theta)$ 有极大值, 表明此接触角附近反应型界面能与平衡态界面能的差值最大; 接触角在 0° 和 180° 时差值为零, 表明仅当完全润湿和完全不润湿状态下, 非平衡态与平衡态的固液界面能相等. 这是由于在接触角为 0° 时, 液体在固体表面已完全润湿, 固液界面能为 0, 因此两者固液界面能相等; 而在接触角为 180° 时, 实际的固液界面反应已不存在, 两者界面均处于平衡状态.

2 有限固液界面润湿体系表征计算

式(21)中存在两个未知数 γ_{sg} 和 γ_{sl} , 仍然不能直接求解, 本文以下通过有限液固界面润湿体系进行表征和计算, 由此建立两个方程求解.

图3是无限固液界面润湿体系(Young方程体系), 图4是作者建立的有限固液界面润湿体系^[9,10]. 该圆柱状有限固液界面的A面与B面之间的夹角为 90° , 因此可以分别建立沿水平和垂直方向的两个方程. 在有限固液界面润湿体系, 可以证明平衡状态下 θ_2 的数值范围^[9]为 $90^\circ \leq \theta_2 \leq 180^\circ$.

如图4所示, 假设有一液滴坐落在一圆柱状有限固体表面上, 并处于初始反应状态($\theta_2 \rightarrow \theta_{\max}$, 在忽

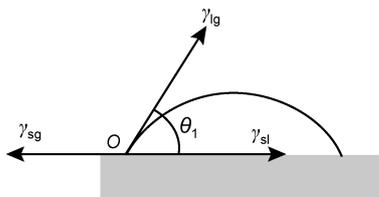


图3 无限固液界面的张力分布

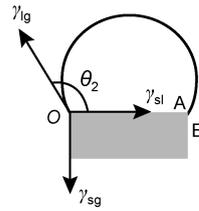


图4 有限固液界面的张力分布

略重力的影响下液体保持不流失状态的理论最大接触角), 假定此时由于界面反应, 形成了一个微小的固液界面能变化 $d\gamma_{sl}$, 三相张力平衡被破坏, 如果固液界面面积不变则液体将沿图4中柱体的B面铺展流失, 然而假定此时固液界面面积增大了 dA (虚增位移), 接触角 θ_2 减小 $d\theta$ (液体的体积恒定), 则瞬时平衡得以维持, 但该反应体系的系统自由能的变化 $\Delta G \neq 0$, 因此在有限固液界面润湿体系的自由能变化为

$$\Delta G = \gamma_{sl} \cdot dA + A \cdot d\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos(\theta_2 - d\theta) \neq 0. \quad (23)$$

因虚拟有限固液界面半径增大了 dr , 因此这一能量的改变也可以理解为非平衡合力通过位移 dr 作功 Δw 实现的. 根据图4, 沿有限固液界面方向上的非平衡张力的合力为

$$\sum \vec{\gamma}_i = -\vec{\gamma}_{sl} - \vec{\gamma}_{lg} \cdot \cos \theta \neq 0. \quad (24)$$

当有限固液界面面积增大 dA 时, 三相张力的合力所作功 Δw 为

$$\Delta w = \sum_0^{2\pi} \vec{\gamma}_i \cdot |\vec{r}| \cdot d\vec{r} = \sum_0^{2\pi} \frac{\vec{\gamma}_i \cdot |\vec{r}|}{|\vec{r}|} \cdot |\vec{r}| \cdot d\vec{r}, \quad (25)$$

$$\Delta w = (-\gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cdot \cos \theta_2) \cdot dA \neq 0. \quad (26)$$

在该润湿体系中, 非平衡合力所作的功与系统自由能的改变相等:

$$\Delta w = \Delta G, \quad (27)$$

$$(-\gamma_{sl} - \gamma_{lg} \cdot \cos \theta_2) \cdot dA = \gamma_{sl} \cdot dA + A \cdot d\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot dA \cdot \cos(\theta_2 - d\theta), \quad (28)$$

解析式(28)得到:

$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot \cos \theta_2 + \frac{r}{4} \cdot \frac{d\gamma_{sl}}{dr} = 0, \quad (29)$$

对式(29)积分, 并且当 $\theta_2 \rightarrow 180^\circ$ 时, γ_{sl} 必定是一个有限值, 得到积分常数 $C = \sqrt[3]{16} \cdot \gamma_{lg}$, 解析得到:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot \frac{2(\cos^2 \theta_2 - 3) + \sqrt[3]{16} \cdot (2 + \cos \theta_2)^4 \cdot (1 - \cos \theta_2)^2}{(1 + \cos \theta_2)^2}. \quad (30)$$

式(30)即为通过有限固液界面润湿体系获得的反应型固液界面能 γ_{sl} 与接触角 θ_2 之间的函数关系, 表明反应型固液界面能 γ_{sl} 可以通过测定有限固液界面润湿体系的接触角 θ_2 直接求解.

在有限固液界面润湿体系, 根据图 4 可以得到垂直于固液界面方向上固体的表面能 γ_{sg} 为^[9]

$$\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cdot \sin \theta_2. \quad (31)$$

需要说明的是, 这一关系仅与反应润湿的初始状态对应, 对于确定的某一固体物质, 式(31)的数值具有唯一性, 即使界面发生反应, 虚增一个微小的 dr 和 $d\theta$ 变化, 在极限条件下依然存在:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cdot \sin(\theta_2 - d\theta) \rightarrow \gamma_{lg} \cdot \sin \theta_2$$

3 固液界面能的数值范围

图 5 是根据式(31)所作的固体表面能 γ_{sg} 与接触角 θ_2 之间的函数关系曲线. 图 5 表明, 理论上当液体的表面能等于固体的表面能时, 液体将在固体表面完全铺展, $\gamma_{sg} = \gamma_{lg}$ 是液相在固相表面完全润湿的理论临界条件, 表明用接触角法表征和计算时, 仅当 $\gamma_{sg} < \gamma_{lg}$ 时才有意义, 而在完全不润湿条件下, $\gamma_{sg} \rightarrow 0$, 实际上任何固体的表面能不会等于零, 通常当固体的表面能相对液体很小时 ($\gamma_{sg} / \gamma_{lg} \rightarrow 0$) 就会呈现完全不润湿状态.

图 6 是通过有限固液界面润湿体系获得的反应型固液界面能 γ_{sl} 与接触角 θ_2 之间的函数关系曲线, 在该图中我们假设某一液态金属的表面能为 1000 mJ/m^2 . 图 6 中曲线 1 是通过式(30)所作的非平衡态固

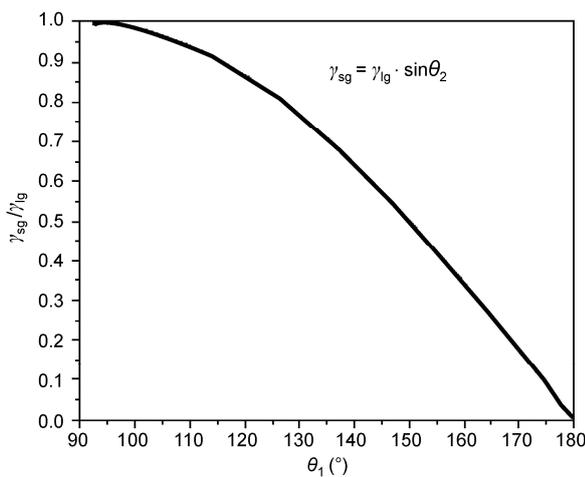


图 5 在有限固液界面上, 固体表面能 γ_{sg} 与接触角 θ_2 之间的关系曲线

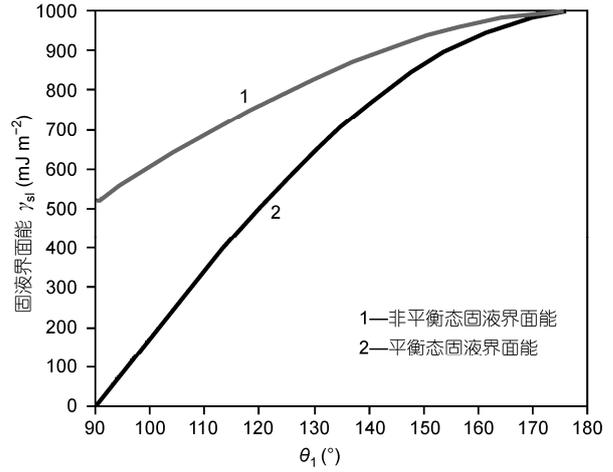


图 6 在有限固液界面上, 固液界面能与接触角之间的函数关系

液界面能曲线, 曲线 2 是有限固液界面上的平衡态曲线^[9], 其表达式为

$$\gamma_{sl} = -\gamma_{lg} \cdot \cos \theta_2, \quad 90^\circ \leq \theta_2 \leq 180^\circ. \quad (32)$$

图 6 表明: (1) 当 $\theta_2 \rightarrow 180^\circ$ 时, $\gamma_{sl} \rightarrow \gamma_{lg}$, 与非反应型有限固液界面所推结果一致^[9,10], 得到固液界面能的最大值 $(\gamma_{sl})_{\max} \rightarrow \gamma_{lg}$, 这一结果证明任何润湿体系的固液界面能均不会大于液体的表面能, 表明在完全不润湿条件下实际的固体表面能相对液体而言很小. 这是因为一个高表面能的物质无论以何种方式吸附或浸润液体, 其原有表面能总是降低的, 即新形成的固液界面能要小于其表面能; 同理, 一个高表面能的液体与一个表面能较小的固体接触, 只要有润湿, 液相的表面能也要降低, 即便润湿性不好, 但只要有一定的润湿性 ($90^\circ < \theta \leq 180^\circ$), 固液界面能就不会大于其中最大物相的表面能. 作者将 Good 和 Girifalco^[25] 所推出的经验状态方程 $\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\phi\sqrt{\gamma_s \cdot \gamma_l}$ 与 Young 方程结合起来, 得到以下公式^[10]:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot \left[\frac{(1 + \cos \theta)^2}{4\phi^2} - \cos \theta \right]. \quad (33)$$

可以看出无论 ϕ 取何值, 都可以得到 $(\gamma_{sl})_{\max} \rightarrow \gamma_{lg}$, Young-Good-Girifalco 方程同样表明固液界面能 γ_{sl} 不会大于液体的表面能 γ_{lg} , 但 Good-Girifalco 方程是一个经验方程, ϕ 值需要通过实验确定, 因此还不是严格意义上的理论证明. (2) 非平衡状态下固液界面能总是高于平衡状态的固液界面能, 处于热力学不稳定状态, 通过界面反应使其能量降低是一个必然的自发过程. (3) 当 $\theta_2 \rightarrow 90^\circ$ 时, 非反应型固液界面能等

于零, 而反应型固液界面能仍大于零, 这是由于曲线 1 是一个热力学非平衡曲线, 界面反应尚处在未完成状态.

4 反应型固液界面能 γ_{sl} 的简便计算方法

虽然通过测定有限固液界面润湿体系的接触角 θ_2 可以直接求解反应固液界面能和固体的表面能, 但有限固液界面的润湿性实验难以操作, 即获取最大接触角 θ_2 的实验相对困难, 而无限固液界面的接触角 θ_1 的测定简单可行, 因此本文将通过 θ_1 与 θ_2 之间的数学关系进行转化求解.

前面推导中我们已经得到 2 个不同润湿体系的 3 个反应型润湿方程如下:

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cdot [\cos \theta_1 - f(\theta_1)], \quad 0^\circ \leq \theta_1 \leq 180^\circ, \quad (34)$$

$$\gamma_{sg} = \gamma_{lg} \cdot \sin \theta_2, \quad 90^\circ \leq \theta_2 \leq 180^\circ, \quad (35)$$

$$\gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot \frac{2 \cdot (\cos^2 \theta_2 - 3) + \sqrt[3]{16} \cdot (2 + \cos \theta_2)^{\frac{4}{3}} \cdot (1 - \cos \theta_2)^{\frac{2}{3}}}{(1 + \cos \theta_2)^2}, \quad 90^\circ \leq \theta_2 \leq 180^\circ. \quad (36)$$

对于确定的固体和液体, 在无限固液界面和有限固液界面两个润湿体系中固体和液体的表面能均不变, 因此在两个润湿体系中当固液界面能 γ_{sl} 相同时, 可以通过上述 3 个方程得到 θ_1 与 θ_2 之间的数学关系:

$$\cos \theta_1 - f(\theta_1) = \sin \theta_2 - \frac{2 \cdot (\cos^2 \theta_2 - 3) + \sqrt[3]{16} \cdot (2 + \cos \theta_2)^{\frac{4}{3}} \cdot (1 - \cos \theta_2)^{\frac{2}{3}}}{(1 + \cos \theta_2)^2}. \quad (37)$$

图 7 是本文所作 $\cos \theta_1$ 与 $\cos \theta_2$ 之间的函数关系曲线. 因此只需通过润湿性实验测定出液滴在无限固液界面上的初始态接触角 θ_1 , 通过式(37)或图 7 计算出 θ_2 , 再将 θ_2 带入有限固液界面润湿体系的式(30)和(31)中, 就可以计算出反应型初始态固液界面能 γ_{sII} 和固体表面能 γ_{sg} . 需要说明的是, 由于 θ_2 反映的是有限固液界面润湿体系的初始态接触角(理论最大接触角), 因此与此对应的 θ_1 和所计算出的 γ_{sII} 也代表无限固液界面润湿体系反应初始态接触角与反应初始态液固界面能, 而固体的表面能 γ_{sg} 始终不变. 一旦

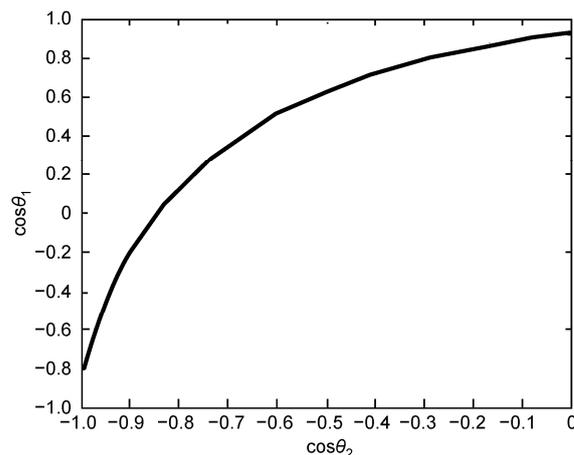


图 7 $\cos \theta_1$ 与 $\cos \theta_2$ 之间的函数关系曲线

计算出固体的表面能 γ_{sg} , 则反应终态(平衡态)的固液界面能 γ_{sIF} 就可以通过 Young 方程: $\gamma_{sIF} = \gamma_{sg} - \gamma_{lg} \cdot \cos \theta_{1F}$ 求解, 其中 θ_{1F} 为反应结束后, 液滴在无限固体表面上的平衡态接触角.

5 结论

(1) 反应界面三相张力的合力不等于零是液滴铺展润湿的驱动力. 从非平衡力做功出发, 推导出反应润湿体系表面能、界面能之间的数学关系, 所建立的方程是一个具有普遍意义的通式, 而平衡态的 Young 方程只是反应型固液界面能量关系的一个特例.

(2) 非平衡状态下的固液界面能总是高于平衡状态的固液界面能, 在 57.36° 时两者有最大差值, 仅在接触角为 0° 和 180° 时两者相等, 表明反应型界面是一个热力学不稳定界面, 通过界面反应向平衡态转变是一个必然的自发过程.

(3) 反应固液界面能 γ_{sl} 和固体表面能 γ_{sg} 仅仅是液体表面能 γ_{lg} 和接触角 θ 的函数. 固液界面能的数值范围为: $0 \leq \gamma_{sl} \leq \gamma_{lg}$, $\gamma_{sg} = \gamma_{lg}$ 是液相在固相表面完全润湿的理论临界条件.

(4) 通过测定无限固液界面润湿体系的初始态接触角 θ_1 和反应终态接触角 θ_{1F} , 可以直接求解固体的表面能 γ_{sg} 、反应初始状态的固液界面能 γ_{sII} 和反应终态的固液界面能 γ_{sIF} .

参考文献

1 Young T. An essay on the cohesion of fluids. Phil Trans Roy Soc London, 1805, 95: 65-87

- 2 Good R J. Surface free energy of solids and liquids: Thermodynamics, molecular forces, and structure. *J Colloid Interface Sci*, 1977, 59: 398–417
- 3 Zisman W A. Influence of constitution on adhesion. *Ind Eng Chem*, 1963, 55: 18–38
- 4 Fowkes F M, Huang Y C, Shah B A, et al. Surface and colloid chemical studies of gamma iron oxides for magnetic memory media. *Colloid Surf*, 1988, 29: 243–261
- 5 Van Oss C J, Wu W, Docoslis A, et al. The interfacial tensions with water and the Lewis acid-base surface tension parameters of polar organic liquids derived from their aqueous solubilities. *Colloid Surf B*, 2001, 20: 87–91
- 6 Siboni S, Della Volpe C, Maniglio D, et al. The solid surface free energy calculation II. The limits of the Zisman and of the “equation-of-state” approaches. *J Colloid Interface Sci*, 2004, 271: 454–472
- 7 Sharma P K, Rao K H. Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry. *Adv Colloid Interface Sci*, 2002, 98: 341–463
- 8 Kwok D Y, Ng H, Neumann A W. Experimental study on contact angle patterns: Liquid surface tensions less than solid surface tensions. *J Colloid Interface Sci*, 2000, 225: 323–328
- 9 朱定一, 戴品强, 罗晓斌, 等. 润湿性表征体系及液固界面张力计算的新方法(I). *科学技术与工程*, 2007, 7: 3057–3062
- 10 朱定一, 张远超, 戴品强, 等. 润湿性表征体系及液固界面张力计算的新方法(II). *科学技术与工程*, 2007, 7: 3063–3068
- 11 罗晓斌, 朱定一, 乔卫, 等. 高表面能固体的润湿性实验及表面张力计算. *材料科学与工程学报*, 2008, 26: 932–936
- 12 张远超, 朱定一, 许少妮. 高聚物表面的润湿性实验及表面张力的计算. *科学技术与工程*, 2009, 9: 3595–3600
- 13 朱定一, 乔卫, 王连登. 仿荷叶微凹凸表面的疏水机理与判据. *科学通报*, 2010, 55: 1595–1599
- 14 Kritsalis P, Merlin V, Coudurier L, et al. Effect of Cr on interfacial interaction and wetting mechanisms in Ni alloy/alumina systems. *Acta Metall Mater*, 1992, 40: 1167–1175
- 15 Mutale C T, Krafick W J, Weirauch D A. Direct observation of wetting and spreading of molten aluminum on TiB₂ in the presence of a molten flux from the aluminum melting point up to 1033 K (760°C). *Metall Mater Trans B*, 2010, 41: 1368–1374
- 16 Chew C S, Haseeb A S M A, Johan M R. Wetting behavior of lead free solder on electroplated Ni and Ni-W alloy barrier film. In: *International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging (ICEPT-HDP)*, 2009. 795–798
- 17 Yost F G, Romig A D. Thermodynamics of wetting by liquid metals. In: Jaccodine R, Jackson K A, Sundahl R C, eds. *Electronic Packaging Materials Science III*. Pittsburgh, PA: Materials Research Society, 1988. 385–392
- 18 Attar E, Korner C. Lattice Boltzmann method for dynamic wetting problems. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 335: 84–93
- 19 Attard P. Thermodynamic analysis of bridging bubbles and a quantitative comparison with the measured hydrophobic attraction. *Langmuir*, 2000, 16: 4455–4466
- 20 Kolev V L, Kochijashky I I, Danov K D, et al. Spontaneous detachment of oil drops from solid substrates: Governing factors. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 257: 357–363
- 21 颜秀文, 丘泰, 张振忠. 双球冠润湿模型及润湿性能表征因子 λ . *兰州理工大学学报*, 2006, 32: 26–28
- 22 Protsenko P, Garandet J P, Voytovych R, et al. Thermodynamics and kinetics of dissolutive wetting of Si by liquid Cu. *Acta Mater*, 2010, 58: 6565–6574
- 23 Fukuda A, Yoshikawa T, Tanaka T. A fundamental approach for the measurement of solid-liquid interfacial energy. *J Phys: Conf Ser*, 2009, 165: 1–4
- 24 Laurent V, Chatain D, Eusmthopoulos N. Wettability of SiO₂ and oxidized SiC by aluminium. *Mater Sci Eng A*, 1991, 135: 89–94
- 25 Good R J, Girifalco L A. A theory for estimation of surface and interfacial energies III. Estimation of energies surface energies of solids from contact angle data. *J Phys Chem*, 1960, 64: 561–565