超声波振动对水/E-GaIn 在不同基板表面 润湿的影响

俞伟元 邢春晓 林巧力

(兰州理工大学省部共建有色金属先加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050)

摘 要 液体在固体表面上的润湿铺展在许多科学和工程领域中有重要意义,但是外界能量诱导润湿的机理尚不清楚. 本文研究了在超声振动作用下原子/分子液体的润湿性,并探讨了其铺展驱动力.研究表明,超声振动作用下能显著提高 液体在固体表面的润湿性.超声波提高液体的润湿性主要是由两个因素造成的.一方面,超声波在固/液界面处产生动量 传递层,对于润湿系统,该层可以驱动液体的润湿铺展,但是对于非润湿系统,当接触角在 90°附近时,界面处的动量传 递并不是它的驱动力.另一方面,超声振动引起的气液界面粗化(即,在气液界面的表面张力波)也是驱动液体润湿铺展 的因素之一.因此,在超声辅助钎焊的应用中,超声振动提高润湿性的主要原因可能是上述提到的物理因素,而不是固液 界面的化学反应.

关键词 钎焊; 界面; 润湿性 中图分类号: TB132 文献标识码: A 文章编号: 0253-231X(2020)05-1186-06

Effect of Ultrasonic Vibration on Wetting of Water/E-GaInon Different Substrate Surfaces

YU Wei-Yuan XING Chun-Xiao LIN Qiao-Li

(State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou University of Technology, lanzhou 730050, China)

Abstract It's exceedingly important for the wetting and spreading of liquids on solid surfaces in many scientific and engineering fields. However, the mechanism of induced wetting by external energy is not clear. In this paper, The wetting of atomic/molecular liquid under the ultrasonic vibration were studied for the probing of the spreading driving force. Studies have shown that ultrasonic vibration can significantly improve the wettability of liquid on solid surfaces. Ultrasonic waves increase the wettability of liquids mainly by two factors. On the one hand, the ultrasonic waves create a momentum transfer layer at the solid/liquid interface, for the wetting system, the layer can drive liquid wetting spreading, but for non wetting system, when the contact Angle near the 90°, the momentum transfer interface and not its driving force. On the other hand, The ultrasonic vibration induced the liquid-vapor interface roughening (i.e., the capillary wave at liquid-vapor interface) also can be a factor of driving force. Therefore, in the application of ultrasonic-assisted brazing, the improved wettability by the ultrasonic vibration may be mainly caused by the mentioned physical factors rather than the chemical reaction at the solid-liquid interface.

Key words brazing; interface; wettability

0引言

表面振动作为一种外部能量注入到稳定系统中, 会引起液滴的运动和变形,它具有广泛的应用,如 喷涂^[1]、喷墨打印^[2]、微流体等^[3-5]。表面振动对固 着液滴的影响是接触角的变化或者与微流体运动有 关的表面能量梯度变化。为了创造这样的表面能梯 度,热 Marangoni流^[6]、电润湿^[7]、电泳^[8]、表面 振动^[9]都是具有独特优势的有效方法。表面振动具 有可控速度和消除不必要焦耳热等优点,广泛应用 在振动辅助焊接或者钎焊过程中^[10]。

近年来超声波振动被应用到钎焊中,这是由于

收稿日期: 2019-03-27; 修订日期: 2020-04-16

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (No.51665031, No.51465032) 作者简介:俞伟元 (1973-),男,教授,博士,主要从事润湿性研究。

通信作者:林巧力,教授,lqllinqiaoli@163.com。

在无钎剂条件下,对基板表面施加超声波振动可以 显著改善钎料的润湿性^[10]。但是,施加超声振动 改善润湿性的机理仍然模糊不清。众所周知,对于 金属/金属系统,在基底表面上的氧化膜是润湿的障 碍,因此利用超声波产生的空化和声流的作用去除 衬底的氧化膜并增强固液相界面的润湿性^[11],但是 在超声波作用下液态钎料的润湿铺展总是在去除氧 化膜之前完成。对于金属/陶瓷系统,无论反应性或 惰性系统,都没有氧化物膜的影响,但是在超声波作 用下可以发现液滴接触面积增加,接触角减少。一种 解释是强烈的界面传质^[12],因为空化效应会导致瞬 时高温。然而,没有直接证据显示高温的程度。也有 学者认为超声振动增强了界面处的反应活性(发现 非晶态反应层),进而提高了润湿性^[13]。

由于超声辅助润湿的机理尚无统一定论,因此 本文通过在基板表面施加超声振动的方法,探讨了 在润湿和非润湿体系中表面超声振动改善润湿性的 机理。

1 实验原理

由于原子液体和分子液体的不同,所选择的原 子液体是 (E-GaIn),分子液体是水,体系是水/Cu, 水/PTFE(聚四氟乙烯),共晶 Ga-In(E-GaIn)/Cu 和 E-GaIn /石墨。润湿实验装置示意图如图 1 所示。超 声振动施加的位置在基板表面一侧,超声波工具头 中心距离基板表面一端约为 10 mm,超声波工具头 的直径为 10 mm。实验所用的基板尺寸为 3 mm×20 mm×50 mm。所施加的超声波采用 28 kHz 的正弦 振动频率。超声波的振动幅度用接触式 JY-J200 超 声波振幅测量仪进行测量。平均粗糙度 (*Ra*) 的测试 距离为 4 mm,并测得基板表面的粗糙度在 24~278 nm。在所有实验中,使用的液体为 9 μL。实验期间 用高速摄像机 (1000 fps, 1080 p, FPS1000HD,英格 兰) 捕获液滴轮廓。



2 实验结果与讨论

2.1 超声振动作用下液滴的铺展过程

在超声辅助润湿中,超声波是由超声波变幅杆 传入固体中,然后经过固体表面传入液体中,超声 波在固体表面的振动响应,与液滴的铺展息息相关, 因此,首先用 COMSOL Multiphysics 5.3a 有限元 分析软件模拟了超声波在基板表面的振动情况,结 果如图 2 所示。在模拟中我们可以把超声波振动看 成是交变载荷,因此超声波振动引起的位移函数为 $A \times \sin(2\pi \times f \times t) + s$,这里 A 为超声波振幅, f 为 超声波频率, s 为超声波工具头对基板施加的压力, 模拟时基板上表面四边无约束,下表面约束 (Ux = 0, Uy = 0),由于波在固体中的传播特性,当声波传



(b) Schematic diagram of the amplitude distribution of the substrate surface when the ultrasonic amplitude is increased

图 2 COMSOL Multiphysics 5.3a 软件模拟基板表面振幅分布 Fig. 2 Distribution of vibration amplitude, which was simulated by COMSOL Multiphysics software 播到基板边缘时,有一部分会被反射回来,因此在边 缘处出现振幅变大的情况。从图中可以看到,距离振 源中心 18 mm 的地方振幅分布比较均匀,因此把液 滴放置在此位置,如图 2(a) 虚线圆所示。同时,用 振幅测量仪验证了虚线圆圈位置振幅的均匀性,由 于此处的振动场比较均匀,液滴不会左右或者前后 迁移,而是均匀的向四周铺展。为了验证不同超声 振幅时,固体基板表面的振动分布的均匀性,将增 大超声振幅时的模拟结果见图 2(b),由此可见,增 大超声波的振幅时,固体基板表面的振幅也增加,但 是不改变固体基板的振动分布情况。

1188

在超声波作用下,液滴表面产生涟漪状的波纹,如图 3 所示,这种涟漪状的波纹为超声波在液滴表面形成的表面毛细波,理论上这种表面毛细波的频率应为振动频率的一半,但实际上表面毛细波受到液体形态,物理性质等因素的影响,使它的频率偏离理论值^[14,15]。



图 3 液滴表面毛细波, (a) E-GaIn, (b) 水 Fig. 3 Capillary wave on droplet surface, (a) E-GaIn, (b) water

液滴的接触角和归一化接触半径(液滴半径与 初始半径 R₀的比值,)随时间的变化如图 4 所示。 在所有测试系统中,无论是非润湿情况还是润湿情 况,超声振动都能显着改善润湿性。对于非润湿情 况,即 E-GaIn/石墨和水/PTFE,铺展速度非常快, 并且在一秒内完成,对于水/PTFE 铺展速度更快, 这可能是典型的惰性润湿特性。

对于润湿情况,即 E-GaIn/Cu 和水/Cu,水/Cu 铺展速度非常快,并且在 0.5 s 内达到平衡,然而对于 E-GaIn/Cu,铺展速度较慢,需要 2 s 才能达到平衡, 这是由于超声波在黏度较大的液体中传播振幅的衰 减要大于黏度较小的液体, E-GaIn 合金的黏度比水 大,因此达到平衡所需的时间也较长。无论是润湿 系统还是非润湿系统,液滴的最终接触角都随振幅 的增加而减少,接触半径随振幅的增加而增大。

液滴的初始和最终接触角列于表1中。稳定的 初始接触角表示几乎相同的初始表面条件。最终的 接触角对振幅具有很强的依赖性,接触角随着振幅 的增加而减小。当施加的振幅大于 18 μm 时,这将 导致液体的显着雾化,如图 5(水/Cu),因此将所有施 加的超声振动振幅控制在该值以下。在停止超声振



(b) Variation of normalized contact radius in time under different vibration amplitude; E-Galn/Graphite and water/PTFE





(d) Variation of normalized contact radius in time under different vibration amplitude; E-GaIn/Cu and water/Cu

图 4 不同超声振幅下接触角和归一化半径随时间的变化, (a) 和 (b) 为非润湿系统 (E-GaIn/石墨和水/PTFE), (c) 和 (d) 为 润湿系统 (E-GaIn/Cu 和水/Cu)

Fig. 4 Variation of contact angles and normalized contact radius in time under different vibration amplitude; (a) and (b) for non-wetting system, E-GaIn/Graphite and water/PTFE;

(c) and (d) for wetting system, E-GaIn/Cu and water/Cu



图 5 水滴在 Cu 表面未雾化和雾化图, (a) 未雾化 (b) 雾化 Fig. 5 Non-atomizing and atomizing diagram of water droplets on Cu surface; (a) not atomized; (b) atomization

表 1 液滴的初始接触角和最终接触角

Table 1 Initial and final CAs for tested systems

Non-wetting systems				
EGaIn/Graphite			Water/PTFE	
amplitude/	Initial	Final	Initial	Final
μm	$CA/(^{\circ})$	$CAs/(^{\circ})$	CA/(°)	$CAs/(^{\circ})$
13	130	56	112	74
15	130	46	112	69
17	130	33	112	64
Wetting systems				
EGaIn/Cu			Water/Cu	
amplitude/	Initial	Final	Initial	Final
μm	$CA/(^{\circ})$	$CAs/(^{\circ})$	$CA/(^{\circ})$	$CAs/(^{\circ})$
13	85	55	70	33
15	85	48	70	30
17	85	40	70	27

动后,接触角迅速增加。显然,当外部能量施加到惰 性润湿系统中时,会导致亚稳定状态。一旦外部能 量被移除,系统倾向于恢复初始状态。尽管使用了 具有不同表面粗糙度的基板,但是当湿润试验在超 声振动下进行时,粗糙度的影响可以忽略,如 Urai 等^[16]所述。并且最终接触角随着振幅的增加而减 小的趋势也表明表面粗糙度的影响可忽略不计。

2.2 液滴的铺展机理分析

高频振动能够在固液界面处产生黏性动量传递 层,其特征类似于 Schlichting 边界层,它与三相线附 近的液滴表面相互作用,引起一个使三相线向外运 动的额外张力,最终促使液滴在基底上铺展^[17,18]。 在超声作用下,三相线达到新的平衡位置,如图 6 所 示,此时声张力与三相线处平衡力平衡:

$$\sigma_{\rm lv}\cos\theta + \sigma_{\rm sl} - \sigma_{\rm sv} = F \tag{1}$$

其中, σ_{lv} , σ_{sl} 和 σ_{sv} 为液 – 气界面表面张力, 固 – 液界面表面张力, 固 – 气界面表面张力, F 为由振 动引起的附加声张力, θ 是动态接触角。黏性动量传 递层产生的界面应力在亚微米区域内,并且这个区 域层的厚度可以表示为:

$$\beta^{-1} = \sqrt{2\mu/\rho\omega} \tag{2}$$

其中, μ , ρ 和 ω 是黏度, 密度, 振动角频率 (ω =2πf, f 是频率)^[19]。通过式 (2) 计算得到对于水, β^{-1} 约为 3 μm, 对于 E-GaIn, β^{-1} 约为 5 μm。



图 6 液滴平衡示意图 Fig. 6 Droplet balance diagram

根据 Manor 等^[19] 的研究, 三相线处单位长度 的径向声张力可以描述为:

$$F \approx \frac{\rho}{32\beta^{-1}} \left(UR \right)^2 \cos^2 \theta \tag{3}$$

其中, U 是基底振动振幅, R 是液滴接触半径。将式 (3) 带入式 (1) 得到:

$$\cos\theta - \cos\theta_i = We \frac{R}{\beta^{-1}} \frac{\cos^2\theta}{32} \tag{4}$$

其中, θ_i 是初始接触角 (接近杨氏平衡接触角), $\theta_i = (\sigma_{sv} - \sigma_{sl})/\sigma_{lv}$, We 是韦伯数,它与固体振动通 过液滴底部湿润的区域释放到液体中的机械功率有 关,We= $\rho U^2 R/\sigma_{lv}$ 。

式 (4) 满足奇异解 $\theta = 90^{\circ}$,这意味着当初始接 触角 $\theta_i = 90^{\circ}$ 时,液滴在三相线处将不受声压力的 令 $\Delta E_{dim} = (\cos\theta - \cos\theta_i)$,用动态接触角 θ 计算 出 ΔE_{dim} 的变化,如图 7 所示。图中的线代表方 程 (4)中的左边项 $\cos\theta - \cos\theta_i$ 。有色区域代表方程 (4)中的右边项 $WeR\cos^2\theta/32\beta^{-1}$ 。等式 (4)右边项 $WeR\cos^2\theta/32\beta^{-1}$ 为超声波注入的能量。无论润湿系 统还是非润湿系统,由于 E-GaIn 的表面张力比水大 一个数量级,所以 E-GaIn 相对水而言难以被超声振 动驱动。对于非润湿系统,如图 7(a),在初始接触角 90°附近有一个非常狭窄的区域 (图中绿色和黄色阴 影区域)。在该区域,式 (4)的左边项始终大于右边 项,因此,振动不能驱动液体铺展。在润湿系统中, 如图 7(b),式 (4)中的右边项全都大于左边项,因 此,对于润湿系统,振动对铺展有驱动作用。在所有







Fig. 7 Graphical solution of Eq. (4) for non-wetting and wetting systems, the solid lines stand for the left item in Eq. (4) and the colored zones stand for the right item in Eq. (4) 润湿和非润湿体系中,相对较大的 We 数表明表面 张力对铺展的贡献可能非常有限。

在超声波作用期间,液体表面会产生明显的毛 细波,超声振动不能改变作为液体固有性质的表面 张力,但会明显增加液 – 气界面的表面积。如果振 动引起的气液界面粗糙会导致三相线单位长度自由 能的变化,如图 8(a) 所示,那么单位长度自由能变 化可以描述为:

$$C_{\rm w}\sigma_{\rm lv}(\cos\theta_{\rm f} - \cos\theta_i) = {\rm d}G/{\rm d}r \tag{5}$$

式中, C_w 为蓝色虚线与红色虚线的长度之比, 即在 指定的波数中, 毛细波波形的长度与波长之比, 如三 相线位置的放大区域所示 (图 8(a) 中黑色虚线圆), θ_f 是持续超声振动下最终接触角. 在循环周期中毛细 管波形的长度可以近似为 $\sqrt{A^2 + (1/4\lambda)^2}$ 的 4 倍 (其中 A 是振幅, λ 是波长). 波长 $\lambda=2\pi/k$. 这里, k是波数, k 与角频率有关, $\omega = \sigma_{lv}k^3/\rho$. 因此, C_w 可 以推断出来, $C_w = 4\sqrt{A^2 \left(\frac{\omega^2 \rho}{\sigma_{lv}}\right)^{2/3} + 1/16}$. 式 (5) 左边项式 $\sigma_{lv}(\cos\theta_f - \cos\theta_i)$ 随超声振动施加幅度的 变化见图 8(b). 从 8(b) 中可以发现 E-GaIn/石墨和



E-GaIn/Cu 以及水/PTFE 和水/Cu 的斜率非常接 近,这表明铺展取决于液体的物理性质,尤其是取 决于液体表面的毛细波。一旦液滴处于非均匀振动 场时,在远离振动源的液滴表面上的毛细波强度减 小,由于液滴表面毛细波的强度不对称,液滴将会沿 着振动衰减的方向延伸, 当液滴左右两边的毛细波 强度的差异足够大时,液滴将会被驱动。在这种情况 下,如果我们将液滴分为左侧和右侧,则存在两种情 况:一种情况是三相线不存在钉扎时 ($\theta_{f-L} = \theta_{f-R}$), 当球冠形左侧面积比右侧大时,即 $A_{\rm L} > A_{\rm R}$,将导致 左侧的最终自由能大于右侧,即 $[\sigma_{lv}A_{L}\cos\theta_{f-L}]_{L} >$ $[\sigma_{lv}A_{R}\cos\theta_{f-R}]_{R}$,此时液滴将会迁移,向振动源的方 向迁移, 如图 8(a) 中绿色虚线所示。另一种情况是 三相线被钉扎 ($\theta_{f-L} \neq \theta_{f-R}$),在这种情形下,液滴 左侧球冠面积也会大于右侧, 但左侧的自由能几乎 等于右侧,即 $[\sigma_{lv}A_{L}\cos\theta_{f-L}]_{L} \approx [\sigma_{lv}A_{R}\cos\theta_{f-R}]_{R}$,并

且可以发现 $\theta_{f-L} > \theta_{f-R}$,如图 8(a)中的黄色虚线所 示。一旦 θ_{f-L} 和 θ_{f-R} 的差异足够大,三相线的钉扎 将被消除,液滴在超声振动作用下发生迁移现象。

3 结 论

本文研究了超声振动作用下分子液体和原子液 体的润湿性,并探讨了超声振动改善润湿体系和非 润湿体系的润湿机理。通过此次研究,得到以下几 点结论:

 1) 在润湿系统中,固 - 液界面处由超声波振动引起的动量传递是整个接触范围内铺展的驱动力, 但是在非润湿系统中,接触角在 90° 附近的特定范围之外,固液界面处的动量传递是它的驱动力。

2) 超声振动引起的液 – 气界面粗糙也是促进液 滴铺展因素之一。超声波振动引起的铺展过程是物 理润湿过程,液滴铺展取决于液体的物理性质,如 液体表面的毛细波。

3) 通过施加超声波振动,液体的润湿性显著改善。超声振动改善的润湿性可能主要由物理因素引起,而不是固 – 液界面处的化学反应引起。

参考文献

- Habibi M, Eslamian M, Soltani-Kordshuli F, et al. Controlled Wetting/Dewetting Through Substrate Vibrationassisted Spray Coating (SVASC) [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2016, 13(2): 211–225
- [2] Sharma N. Use of Ultrasound to Predict Ink-jet Print Quality [D]. Oxford: Miami University, 2005

- [3] Dung Luong T, Trung Nguyen N. Surface Acoustic Wave Driven Microfluidics-a Review [J]. Micro and Nanosystems, 2010, 2(3): 217–225
- [4] Ding X, Li P, Lin S C S, et al. Surface Acoustic Wave Microfluidics [J]. Lab on a Chip, 2013, 13(18): 3626-3649
- [5] Friend J, Yeo L Y. Microscale Acoustofluidics: Microfluidics Driven Via Acoustics and Ultrasonics [J]. Reviews of Modern Physics, 2011, 83(2): 647–704
- [6] Bin Kim C, Janes D W, McGuffin D L, et al. Surface Energy Gradient Driven Convection for Generating Nanoscale and Microscale Patterned Polymer Films Using Photosensitizers [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2014, 52(18): 1195–1202
- [7] Shastry A, Case M J, Böhringer K F. Directing Droplets Using Microstructured Surfaces [J]. Langmuir, 2006, 22(14): 6161-6167
- [8] Batchelder J S. Method and Apparatus for Dielectrophoretic Manipulation of Chemical Species: U S Patent 4390403 [P]. 1983-6-28
- [9] Mettu S, Chaudhury M K. Motion of Drops on a Surface Induced by Thermal Gradient and Vibration[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 10833-10837
- [10] Lai Z, Pan C, Du H, et al. Ultrasonic-assisted Fluxless Reactive Bonding of Mg/Al Dissimilar Alloy Using Zn-Al Solder in Air [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2018, 23(1): 19-27
- [11] Chen X, Yan J, Ren S, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Ti-6Al-4V/Al1060 Joints by Ultrasonicassisted Brazing in Air [J]. Materials Letters, 2013, 95: 197-200
- [12] Morozov M, Manor O. Vibration-driven Mass Transfer and Dynamic Wetting [J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2017, 36: 37–45
- [13] Cui W, Li S, Yan J, et al. Ultrasonic-assisted Brazing of Sapphire With High Strength Al-4.5 Cu-1.5 Mg Alloy [J]. Ceramics International, 2015, 41(6): 8014-8022
- [14] Behroozi F, Smith J, Even W. Effect of Viscosity on Dispersion of Capillary-gravity Waves [J]. Wave Motion, 2011, 48(2): 176–183
- [15] 马琳. 液态钎料超声驱动填缝机理及声空化作用研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2015
 MA Lin. Mechanism for Ultrasonic Driving Filling of Liquid Solder and Acoustic Cavitation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015
- [16] Urai T, Kamai M, Fujii H. Estimation of Intrinsic Contact Angle of Various Liquids on PTFE by Utilizing Ultrasonic Vibration [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2016, 25(8): 3384–3389
- [17] Yeo L Y, Chang H C. Static and Spontaneous Electrowetting [J]. Modern Physics Letters B, 2005, 19(12): 549–569
- [18] Kim P, Duprat C, Tsai S S H, et al. Selective Spreading and Jetting of Electrically Driven Dielectric Films [J]. Physical Review Letters, 2011, 107(3): 034502
- [19] Manor O, Dentry M, Friend J R, et al. Substrate Dependent Drop Deformation and Wetting under High Frequency Vibration [J]. Soft Matter, 2011, 7: 7976–7979