复 合 材 料 学 报　　第 17 卷　第 3 期　8 月　2000 年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA　　Vol 17　No. 3　August　2000

文章编号: 1000-3851(2000)03-0113-03

固体粒子进入熔体的条件及影响因素

于化顺[1], 闵光辉[1], 陈熙琛[2]
(1. 山东工业大学 材料学院, 济南　250061; 2. 中国科学院 物理所, 北京　100080)

摘　要:　对固体粒子进入熔体的条件及影响因素进行了讨论。建立了粒子进入熔体的热力学条件, 指出只有润湿角等于零时, 粒子才能自发地完全进入熔体中, 否则需要克服一能量障碍; 得出了粒子单在自身重力作用下自发进入熔体的临界尺寸、考虑粒子浓度时使粒子进入液体所需外力的功的表达式, 以及粒子进入熔体的动力学条件。所得结论与试验结果吻合良好。

关键词:　复合材料; 粒子进入熔体; 热力学及动力学条件
中图分类号:　TB 331　　**文献标识码**: A

CONDITIONS OF THE ENTRY OF SOLID PARTICLES INTO MELT AND INFLUENCE FACTORS ON IT

YU Hua-shun[1], MIN Guang-hui[1], CHEN Xi-chen[2]
(1. Institute of Materials, Shandong University of Technology, Jinan 250061, China;
2. Institute of Physics, The Academy of Sciences of China, Beijing 100080, China)

Abstract: The conditions of the entry of solid particles the melt and influence factors on it were discussed. The thermodynamic condition of a solid particle entering the melt was established, which illustrated that the condition of a particle completely entering the melt spontaneously is zero contact angle and an energy barrier must be overcome even if the contact angle is less than $\pi/2$. The critical particle size, equation of work and kinetic condition needed for particles to completely enter the melt were also obtained.

Key words: composites; solid particle entering melt; thermodynamic and kinetic conditions

将固体粒子引入液体是液体处理法制备复合材料的先决条件, 而粒子能否自发进入, 以及使之进入所需外力做功的大小是增强粒子种类、尺寸和表面处理工艺选择, 以及加入工艺确定的重要依据。为预测固体粒子由气相进入液体的行为, 已建立了几种热力学及动力学模型。Neuman 等人[1]以球形粒子为研究对象对粒子进入液体的条件进行了分析, 但未考虑重力及浮力的影响。文献[2]以立方体模型, 根据最上面进入液体时界面能改变, 认为只要润湿角不等于零, 粒子不能自发进入液体。但这仅是一种定性描述, 缺少定量分析。Rohatgi 和 Asthana[3,4]对该问题进行了较详细计算, 认为粒子自发进入液体的条件是润湿角小于 $\pi/2$; Kacar 等人[1]由受力平衡的方法建立了进入的动力学条件。但在分析时以进入过程中界面张力及浮力恒定为前提条件, 而事实上这两者是变化的。本文以粒子进入液体能量变化与进入深度的关系出发, 确定粒子在界面的平衡位置及进入的能量障碍, 进而分析重力、浮力、粒子尺寸及粒子浓度对进入条件的影响。

1　理论分析

1.1　固体粒子进入熔体的热力学条件

设有一各向同性半径为 R 的光滑球形粒子(如图 1), 当其由位置(a)变化到位置(b)时, 体系的能量变化为

$$\Delta G = 2\pi R h(\sigma_{pl} - \sigma_{pg}) - \sigma_{lg}\pi[R^2 - (R - h)^2] \tag{1}$$

根据 Young-Dupre 方程

$$\sigma_{pg} - \sigma_{pl} = \sigma_{lg}\cos\theta \tag{2}$$

即得

收稿日期: 1998-11-05; 收修改稿日期: 1999-03-19
作者简介: 于化顺(1961), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属基复合材料等方面的研究。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

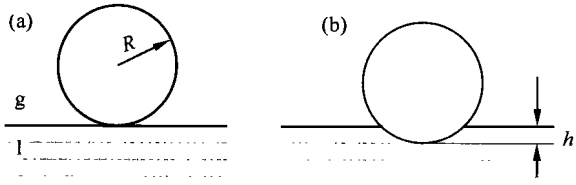

图 1　粒子进入熔体能量变化计算模型

Fig. 1　Model for the calculation of energy change in process of particle entering into melt

$$\Delta G = -\sigma_{lg}\pi[2Rh(1+\cos\theta) - h^2] \tag{3}$$

能量变化的最低位置即为不考虑重力、浮力及阻力而仅考虑界面能影响时球形粒子在液体中的平衡位置。

$$h = h^* = R(1+\cos\theta) \tag{4}$$

则有

$$\Delta G = \Delta G_{min} = -\sigma_{lg}\pi R^2(1+\cos\theta)^2 \tag{5}$$

由式(4)可见，①当 $\theta = 0$，即固体粒子与液体完全润湿时，$h^* = 2R$，说明无需外力作功，粒子即可完全自发进入液体中。②当 $\theta = \pi$，即固体粒子与液体完全不润湿时，$h^* = 0$，说明粒子完全不能自发进入液体中。③当 $0 < \theta < \pi$ 时，$0 < h^* < 2R$，而且随润湿角 θ 的增大，自发进入深度减小。由此说明即使 $\pi/2$（即通常认为润湿的情形），只要其不为零，粒子就不可能完全自发进入液体中，要使之完全进入必须粒子具有足够的能量或由外力作功，以克服由界面能引起的能量障碍。这与文献[2]的结论是相同的。该能量障碍的大小可由下式确定。

$$\Delta G^* = \Delta G_{h=2R} - \Delta G_{min} = \sigma_{lg}\pi R^2(1-\cos\theta)^2 \tag{6}$$

因此，固体粒子自发进入液体的热力学条件是润湿角为零。

1.2　粒子密度及尺寸对粒子进入液体行为的影响

仅考虑重力、浮力及界面张力作用时，要使之完全进入液体中，必须满足下列条件：

$$\left[\frac{4}{3}\pi R^3\rho_p g h - \int \rho_l \pi x^2\left(R - \frac{x}{3}\right) g\,dx\right]_{h=2R} \geq \sigma_{lg}\pi R^2(1-\cos\theta)^2 \tag{7}$$

由此即得粒子的临界尺寸

$$R_c = \sqrt{\frac{3\sigma_{lg}}{4(2\rho_p - \rho_l)g}}(1-\cos\theta) \tag{8}$$

只有粒子尺寸大于临界值时，粒子才能在自身重力作用下完全进入液体中，而小于该临界值的粒子不能完全进入。这与粒子尺寸越小越难进入液体的公认事实是一致的。

1.3　固体粒子进入熔体所需外力的功及浓度的影响

对于陶瓷粒子增强金属基复合材料，在一般条件下，陶瓷粒子与金属熔体为非润湿关系且粒子尺寸较小，粒子只在自身重力作用下不能完全进入液体中，需外界提供足够的能量。根据式(7)，一个半径 R 的球形粒子完全进入液体所需能量的大小为

$$W_i = \sigma_{lg}\pi R^2(1-\cos\theta)^2 - \frac{4}{3}\pi R^4(2\rho_p - \rho_l)g \tag{9}$$

对于实际复合材料，增强粒子有若干个。假设粒子的体积浓度为 f_p，粒子半径均为 R，且不考虑粒子进入液体引起的混合液体密度变化、粒子间相互作用产生的能量消耗及粒子克服液体阻力所作的功，则使所有粒子完全进入液体形成单位体积的混合溶体需要外力的功为

$$W = f_p\left[\frac{3\sigma_{lg}(1-\cos\theta)^2}{4R} - R(2\rho_p - \rho_l)g\right] \tag{10}$$

当粒子尺寸很小时，上式中的第二项远小于第一项，可以忽略，则有

$$W = \frac{3\sigma_{lg}(1-\cos\theta)^2}{4R}f_p \tag{11}$$

可见，使粒子进入所需外力作功的大小决定于粒子与液体的润湿角、粒子和液体的相对密度、粒子的体积分数及粒子尺寸等因素。当粒子种类和液体不变时，随粒子尺寸减小及体积分数增加，所需外力的功增大，进入难度增加；而对于不同种类的粒子/基体合金匹配，两者润湿性越好，粒子的密度相对于液体密度越大，越有利于粒子向液体中的进入。

1.4　粒子进入液体的动力学条件

要使粒子进入液体，外力对其作的功必须足以克服由界面能升高引起的能量障碍。其进入的动力学条件的表达式取决于提供动力的方法。对于由液体旋转产生的离心力场，进入的动力学条件可表示为

$$\omega^2 r = \frac{W_i}{2Rm} = \frac{3\sigma_{lg}(1-\cos\theta)^2}{8R^2\rho_p} - \left(1 - \frac{\rho_l}{2\rho_p}\right)g \tag{12}$$

而对于惰性气体吹入法，粒子的临界速度为

$$v_c = \left(\frac{2W_i}{m}\right)^{1/2} = \left[\frac{3\sigma_{lg}(1-\cos\theta)^2}{2R\rho_p} - 2Rg\left(2 - \frac{\rho_l}{\rho_p}\right)\right]^{1/2} \tag{13}$$

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

可见, 降低润湿角及液体表面能, 增加粒子的尺寸及密度, 将有利于粒子进入液体动力学条件的满足。

2 讨 论

表 1 示出了 Kacar 等人的试验结果[1]与理论计算的比较。可见, 除 Al/Al$_2$O$_3$ 复合体系差别比较大以外, Al/G、Al/ZrO$_2$、Al/SiC 体系的实验值约为理论计算值的 2～3 倍。其原因可能有如下两方面: 一方面, 计算所用的 Al 的表面能及其与粒子的润湿角的数值取自于真空条件下的实验值, 而复合过程中是在空气条件下进行的, 实际表面能应采用 Al 与空气的界面能, 其值要大于真空所测值, 而且由于 Al 易氧化, 表面很快形成一层氧化膜, 将显著增加润湿角; 另一方面, 润湿角是在保温一定时间达到相对平衡的条件下测得的, 而且大量实验结果证明润湿角随保温时间的延长而减小[5～7], 而实际复合过程中, 粒子与液体接触到进入液体的时间却很短(只有 1 min), 可以推断起主要作用的短时润湿角要比测得的值大。至于 Al/Al$_2$O$_3$ 复合时实验与理论值相差较大, 除了上述两方面原因外可能还与所用的润湿角 110°偏小(文献[8]报导的值为 151°), 以及 Al$_2$O$_3$ 表面不致密有较多气体吸附等有关。因此, 可以认为由于实际复合时条件与计算所用参数实验条件的差异是导致理论计算值与实验值不同的原因。若根据液体的氧化性对上述计算式进行修正, 该计算即可用于指导复合材料制备工艺参数的确定。

根据上述理论分析结果, 提高液体与粒子的润湿性、增加粒子的尺寸及密度是改善粒子进入液体特性的主要途径。其中提高润湿性是最为有效和易于实现的途径。可以通过合理选取液体/粒子的匹配、适当提高液体的温度、加入 Mg 等表面活性元素及粒子表面处理等方法改善粒子向液体的进入特性。

表 1 计算结果与试验结果的对比

Table 1 Comparison of the results calculated with that tested

复合体系	θ/(°)	粒子重量/g	粒子直径/mm	$\omega^2 r$/(m·s^{-2}) (test)	$\omega^2 r$/(m·s^{-2}) (cal)	$\frac{\omega^2 r(\text{test})}{\omega^2 r(\text{cal})}$
Al/Al$_2$O$_3$	110	0.03	2.6	1824.3	102.95	17.72
		0.05	3.0	1180.8	71.26	16.57
Al/ZrO$_2$	158	0.06	2.8	236.33	114.17	2.07
		0.42	5.3	78.64	30.36	2.59
Al/SiC-coated ZrO$_2$	134	0.03	2.35	567.86	154.73	3.67
		0.435	5.4	50.32	23.51	2.14
Al/G-coated ZrO$_2$	152	0.033	2.4	484.5	170.0	2.85
		0.42	5.3	78.64	45.20	1.74

3 结 论

通过对固体粒子进入熔体的条件及影响因素的分析主要得出如下结论:

(1) 建立了固体粒子进入熔体深度与润湿角定量关系, 表明只有完全润湿时, 粒子才能完全自发进入熔体; 随润湿角的增大, 使其完全进入所需克服的能量障碍增大。

(2) 确定了粒子单在自身重力作用下完全进入熔体的临界尺寸; 使粒子完全进入熔体所需外力的功; 以及粒子进入液体的动力学条件。

(3) 可以通过固体粒子的表面处理、提高液体温度及表面活性元素的应用改善润湿性, 以及适当的粒子种类及尺寸选择、合适的工艺方法改善固体粒子向熔体的加入特性。

参考文献:

[1] Kacar A S, Rana F, Stefanescu D M. Kinetics of gas-to liquid transfer of particles in metal matrix composites[J]. *Mater Sci Eng*, 1991, A135: 95.

[2] Mortensen A, Jin I. Solidification processing of metal matrix composites[J]. *Inter Mater Rev*, 1992, 37(2): 101.

[3] Rohatgi P K, Asthana R, Yadav R N, *et al*. Energetics of particle transfer from gas to liquid during solidification processing of composites[J]. *Metall Trans*, 1990, 21A: 2073.

[4] Rohatgi P K, Asthana R, Das S. Solidification, structures and properties of cast metalceramic particle composites[J]. *Inter Mater Rev*, 1986, 31(2): 115.

[5] 姜文标, 刘友鹏, 舒光冀. 铝液对石墨润湿过程的研究[J]. 金属学报, 1988, 24(2): B146.

[6] 张永俐, Milius D L, Aksay IA. Si 对 SiC-Al 系统浸润行为的影响[J]. 材料科学与工程, 1994, 12(2): 16.

[7] Wang D J, Wu S T. The wettability of copper-containing aluminum melt on sapphire[J]. *Acta Metall Mater*, 1995, 43(8): 2917.

[8] 仇 宁, 钟黎君, 吴锦波. α氧化铝-铝合金的润湿现象及其机理[J]. 复合材料学报, 1990, 7(10): 24.

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net