

非晶态合金表面的水润湿动力学

孙川琴 黄海深 毕庆玲 吕勇军

Wetting kinetics of water droplets on the metallic glass

Sun Chuan-Qin Huang Hai-Shen Bi Qing-Ling Lü Yong-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 176101 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.176101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I17>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶合金的离子辐照效应

[Ion irradiation of metallic glasses](#)

物理学报.2017, 66(17): 178101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.178101>

非晶纤维的制备和力学行为

[Fabrications and mechanical behaviors of amorphous fibers](#)

物理学报.2017, 66(17): 178102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.176103>

纳米粗糙度对胶体液滴蒸发图案的影响机制

[Influence of nano-scaled roughness on evaporation patterns of colloidal droplets](#)

物理学报.2017, 66(6): 066101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.066101>

应用激光蚀刻不同微织构表面的润湿性

[Wettability of surfaces with different surface microstructures textured by laser](#)

物理学报.2015, 64(20): 206101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.206101>

表面极化对弱锚定向列液晶盒饱和特性的影响

[The influence of surface polarization on the saturation behaviour of a weak anchoring NLC cell](#)

物理学报.2012, 61(15): 156102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.156102>

专辑: 非晶物理研究进展

编者按 非晶态物质(又称玻璃物质)是一类没有长程结构序的物态,经典的凝聚态物理的范式和理论基本不能用于理解和描述这类广泛存在的物质.非晶态物质及其过冷液态中粒子的强关联作用导致极端和奇异的宏观物理性质,如玻璃转变、阻塞、流变局域化、复杂的动力学行为、振动态密度的奇异性、接近理论极限的强度等.如何描述和理解这些行为对传统凝聚态理论提出了挑战.2005年,《科学》杂志在创刊125周年之际提出了125个科学前沿问题,其中玻璃化转变和玻璃的本质被认为是最具挑战性的基础物理问题和当今凝聚态物理的重大前沿之一.因此,非晶态物理一直是凝聚态物理研究的前沿课题.与非晶态相关的研究已产生3次诺贝尔物理学奖,1次诺贝尔化学奖.近年来开发出的非晶合金材料在强度、硬度、韧性、超塑性成型、软磁、耐磨、耐腐蚀、抗辐照等方面具有显著优于常规金属材料,在高技术、国防、信息和能源领域等方面有重要的应用前景.非晶态合金材料揭开了非晶物理研究的全新篇章,为发现新非晶材料、新效应和新物态,建立新的理论提供了契机,充满着惊奇、机遇和挑战.另一方面,非晶材料的探索方式也不同于传统探索材料的方法.传统探索新材料的方法主要是通过改变和调制化学成分、调制结构及物相、调制结构缺陷来获得新材料,而非晶材料则是通过调制材料的“序”或者“熵”来获得新材料.如非晶合金就是典型的通过快速凝固或多组元不同元素的混合,引入“结构无序”而获得的高性能合金材料.通过改变和调制“化学序”也可获得性能独特的新材料,无序高熵合金就是近年来采用多组元混合引入“化学无序”获得的新型材料.这种通过调制材料的构型“序”或者“熵”的方法将会导致更多类似非晶新材料的发现,其基本的物理机制更值得关注和深入研究.

为了帮助读者系统了解非晶物理及材料领域的最新进展,推动对非晶物理和材料研究的进一步深入.本刊特组织“非晶物理研究进展”专辑,邀请部分活跃在本领域前沿各方面的专家,从物理、材料、力学、模拟、实验和理论诸方面,以不同的视角综述介绍最新进展、问题、现状和展望.鉴于非晶物理和材料交叉学科的特点、多样性及复杂性,以及快速的发展,本专辑只能重点介绍非晶合金及液态领域的一些方向.请读者和同行谅解我们忽略了非晶领域中这样或者那样的重要问题、进展和成果.

(客座编辑:中国科学院物理研究所 汪卫华)

非晶态合金表面的水润湿动力学*

孙川琴¹⁾ 黄海深¹⁾²⁾ 毕庆玲¹⁾ 吕勇军^{1)†}

1)(北京理工大学物理学院,北京 100081)

2)(遵义师范学院物理与电子科学学院,遵义 563006)

(2017年5月15日收到;2017年6月15日收到修改稿)

采用分子动力学模拟方法研究了改进的Simple pointcharge模型SPC/E水滴在Cu₅₀Zr₅₀非晶薄膜上的润湿行为和铺展过程.通过与CuZr(110)和(100)晶面对比研究发现,水滴在Cu₅₀Zr₅₀非晶薄膜表面上表现出较高的铺展速度.水滴在非晶合金表面的铺展过程中形成了明显的吸附层;而在晶态表面,水滴铺展前沿呈脚状形态.分析结果表明非晶表面的水分子在吸附层内呈现完全无序的单层排列方式,而在晶态表面,特别是(100)晶面,吸附层水分子呈双层有序排列.这种吸附层结构的差异导致了吸附层内水分子方向的差异:非晶表面吸附层内水分子方向倾向平行于表面,而晶态基底上吸附层内的水分子倾向于指向液滴内部.由此造成了非晶表面吸附层中的水分子与液滴内部以相对较弱的氢键相互作用,这使得上层水分子能够较容易扩散至吸附层前沿,促进液滴铺展.

关键词: 非晶合金, 表面润湿动力学, 水滴, 分子动力学模拟

PACS: 61.30.Hn, 81.05.Kf, 02.70.Ns

DOI: 10.7498/aps.66.176101

* 国家自然科学基金(批准号:51171027)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yongjunlv@bit.edu.cn

1 引言

润湿是自然界中常见的一种物理现象,它在材料科学、生物医学和流体力学等研究领域有着广泛的应用^[1-6]. 在平衡状态下,液滴在固态表面的润湿行为满足杨氏方程^[7]:

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_0, \quad (1)$$

其中 γ_{SV} , γ_{SL} , γ_{LV} 分别表示固-气、固-液和液-气的界面张力; θ_0 表示在气、液、固三相交界处 γ_{SL} 与 γ_{LV} 之间的夹角,称为平衡接触角或润湿角, θ_0 值的大小衡量着液滴的润湿程度. 当 $\theta_0 < 90^\circ$,液滴与基底润湿, $\theta_0 = 0^\circ$ 表示完全润湿; $\theta_0 > 90^\circ$ 液滴与基底不润湿, $\theta_0 = 180^\circ$ 时表示完全不润湿.

在恒温恒压下,液滴从与基底接触开始经历了铺展直至达到平衡态的动力学过程. 在完全润湿的铺展过程中, γ_{SV} , γ_{SL} 和 γ_{LV} 应满足不等式 $\gamma_{SL} + \gamma_{LV} < \gamma_{SV}$. 然而,该不等式与完全润湿条件下的杨氏方程等式 $\gamma_{LV} \cos \theta_0 = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} (\theta_0 = 0)$ 并不一致. 事实上,驱动液滴铺展的固-气界面张力被认为应是干燥固体表面的表面张力 γ_{SO} ^[8]. 一般情况下 $\gamma_{SV} < \gamma_{SO}$,这合理解释了铺展驱动力与杨氏方程之间的矛盾. 通常,将固相基底表面的铺展驱动力 $S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LV})$ 定义为铺展系数. 当 $S > 0$ 时,液滴经历铺展过程,且 S 数值越大,铺展驱动力越大. 由于 $\gamma_{SV} < \gamma_{SO}$,铺展中在基底表面会优先形成一层吸附层. 吸附层对液滴的铺展动力学有重要的影响,而影响吸附层形成的因素较为复杂:基底的微观结构^[9-11]、基底与液滴之间的扩散和化学反应^[12,13]等都是潜在的因素. 目前,铺展动力学在理论和实验上都有较深入的研究,经验性地得到了一些铺展动力学规律. 例如,认为铺展半径与时间遵循幂指数关系: $R^n \propto t$ ^[14],对于完全光滑的基底上的非反应铺展过程, $n \approx 10$ ^[15];对于基底与液滴之间存在相互成键反应的铺展过程, $n \approx 7$ ^[16];液态金属在固体基底上的铺展遵循 $n \approx 4$ ^[17-19].

近年来,计算机模拟为润湿行为微观机理的研究提供了可行的途径. 模拟研究发现,水在金属表面的润湿行为与吸附层内水分子的结构有密切关系. 一般认为,金属与液态水之间的界面能较低,易表现出润湿行为^[10]. 但是在某些金属表面如Pt

(100)会优先形成二维氢键有序的水吸附层,导致水与Pt(100)表面不润湿^[20,21]. 而在Pt(111)表面这种有序附着层内存在大量空位缺陷,使得吸附层与水滴内部键合增强,进而增大了水滴的润湿性^[21]. 非晶合金表面同样呈现出丰富的润湿现象. 通过对非晶合金进行表面处理,实验获得了超疏水的非晶合金表面^[22,23],甚至在某些光滑的非晶合金表面也观察到了超疏水现象^[24,25]. 相比于晶态表面,非晶合金表面原子排列无序,并且表面原子表现出较高的迁移率^[26],这些表面特征有利于水滴完全润湿. 因此非晶合金表面上水滴的润湿行为及微观机理仍然值得深入研究.

本文采用经典分子动力学模拟方法,以Cu₅₀Zr₅₀合金为例,研究了水在非晶态表面的润湿过程. 与CuZr晶态表面的水润湿行为比较,发现水滴在非晶态合金表现出较高的铺展速度. 通过分析不同表面上水吸附层的结构,进一步揭示了导致非晶合金表面快速铺展动力学的内在机理.

2 模拟方法

2.1 分子动力学模拟

本文采用改进的simple pointcharge (SPC/E)水分子模型构建了一个包含5000个水分子的、密度为 $0.977 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的立方原胞. 将立方原胞在 $\pm x$, $\pm y$, $\pm z$ 方向分别叠加长与原胞边长相等的真空层,整个系统在 $T = 300 \text{ K}$ 下弛豫0.5 ns,得到水滴模型. 构造包含50000个原子,边长分别为 $L_x = L_y = 211.2 \text{ \AA}$, $L_z = 21.12 \text{ \AA}$ 的Cu₅₀Zr₅₀非晶体系. 将系统在2000 K下弛豫1.5 ns,得到平衡的液态系统,在系统 $\pm z$ 方向附加两个真空层,弛豫1.5 ns,形成平衡液膜. 将液膜以 $6.7 \times 10^8 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ 的冷却速度快速降温至300 K,形成非晶薄膜.

按照B2有序结构构造CuZr晶体薄膜,分别选用(100)和(110)两个晶面作为自由表面,两个系统的原子数分别为49152和47104,系统在300 K下弛豫1.5 ns. 将水滴放置在三种不同的基底表面,在 $T = 300 \text{ K}$ 、等温等容系统下弛豫2.0 ns,观察并记录水滴的润湿过程. 模拟采用Nose-Hoover控温方法^[27]和Verlet积分方法^[28],时间步长为1 fs. 所有的模拟采用LAMMPS软件包^[29]进行.

2.2 势函数

水分子之间的相互作用采用SPC/E模型^[30] (水分子的O—H键长为1.0 Å, ∠HOH键角为109.47°). 为了更真实地模拟基底的表面特征, 整个润湿过程中基底处于全弛豫状态, 其中Cu, Zr原子之间的相互作用采用嵌入原子势方法^[31], O原子与Cu, Zr原子之间的相互作用采用Lennard-Jones (LJ) 势来计算, H原子与Cu, Zr原子之间的相互作用忽略不计. 表1所列为SPC/E模型参数, 以及O与Cu, Zr之间的LJ参数.

表1 水分子SPC/E模型参数, O-Cu, O-Zr之间的LJ参数^[32-34]

Table 1. The SPC/E model parameters and the LJ parameters for O-Cu and O-Zr^[32-34].

	$\sigma/\text{Å}$	$\epsilon/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	q/e
O-O	3.166	0.6500	-0.8476
H	—	—	0.4238
Cu-O	2.891	3.5834	—
Zr-O	2.9745	4.7504	—

3 结果分析与讨论

图1(a)—图1(c)所示为水滴在Cu₅₀Zr₅₀非晶合金薄膜表面的润湿过程. 可以看出水滴在非晶表面完全润湿, 润湿角接近0°, 这与CuZr(100)和(110)晶体表面上的润湿过程类似. 我们发现在模拟的初始0.1 ns内, 水滴在非晶合金表面迅速铺展, 基底与水滴之间形成一个单分子厚度的吸附层. 在(100)和(110)晶态表面上并没有明显的单层吸附层形成, 而是在液滴的边缘处形成了典型的脚状形态, 如图2所示. 我们分析了水滴在润湿过程中铺展半径随时间的变化规律. 从图3(a)可以看出, 非晶表面吸附层的扩展速度要明显高于其他两种晶态表面水滴的铺展速度, 而(100)晶面上的速度高于(110)晶面. 铺展半径在经历了早期的迅速增加之后开始缓慢扩展, 整个铺展过程可以通过幂律公式来表示. 尽管非晶表面的铺展速度明显大于晶态表面, 但是三种表面上铺展半径随时间的变化过程都可以用相同指数的幂指关系来描述, $R^n \propto t$ ($n = 7$). 若忽略重力的影响, 微小液滴在固体表面的铺展过程是由表面能与黏滞阻尼共同决定的.

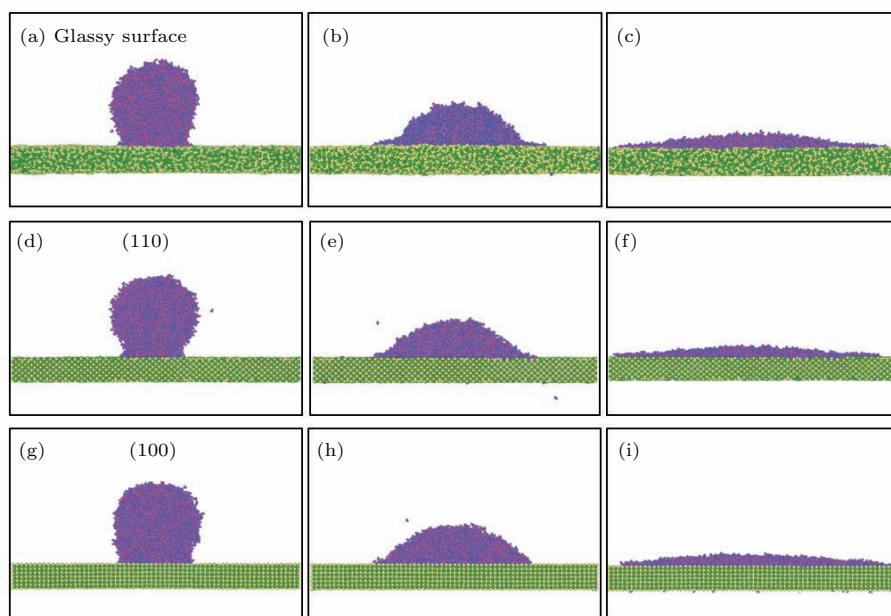


图1 水滴在三种薄膜表面上润湿动态过程 (a) $t = 20$ ps, (b) $t = 90$ ps, (c) $t = 720$ ps 为非晶基底; (d) $t = 20$ ps, (e) $t = 110$ ps, (f) $t = 1400$ ps, 为CuZr(110)晶面基底; (g) $t = 20$ ps, (h) $t = 120$ ps, (i) $t = 2000$ ps, 为CuZr(100)晶面基底

Fig. 1. Water droplets on the three films: (a) $t = 20$ ps, (b) $t = 90$ ps, (c) $t = 720$ ps for glassy substrate; (d) $t = 20$ ps, (e) $t = 110$ ps, (f) $t = 1400$ ps for CuZr(110) substrate; (g) $t = 20$ ps, (h) $t = 120$ ps, (i) $t = 2000$ ps for CuZr(100) substrate.

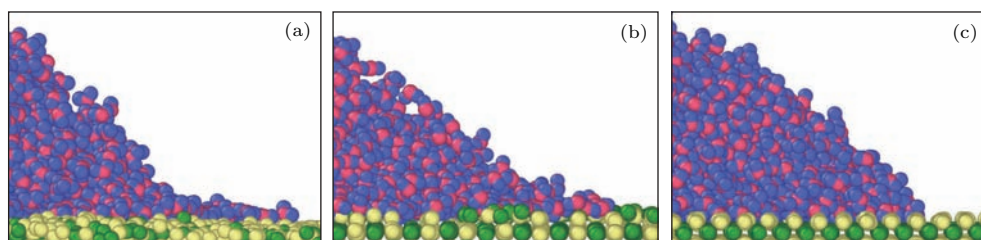


图2 非晶和晶态表面上的水滴接触角附近的形态 (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶表面; (b) CuZr (110) 表面; (c) CuZr (100) 表面
 Fig. 2. The morphology of water droplets near the contact angle on glassy and crystal films: (a) $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glassy surface; (b) CuZr (110) surface; (c) CuZr (100) surface.

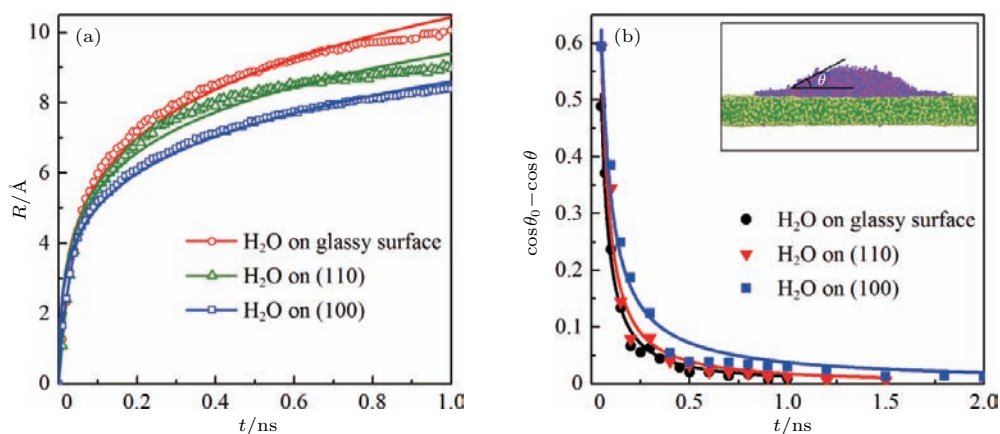


图3 水滴在 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶合金表面、 CuZr (110) 和 (100) 晶面上的铺展动力学 (a) 铺展半径与时间的关系; (b) 接触角与时间的关系, 点线表示模拟结果, 实线是根据幂指数关系的拟合结果
 Fig. 3. Spreading kinetics of water droplets on $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glass, CuZr (110) and (100) crystal planes: (a) The relationship between the radius and time; (b) the contact angle as a function of time, the dots represent the simulation results and the solid lines are the fits to the power function.

de Gennes^[14] 认为在液滴铺展过程中在接触角附近的液体具有摇摆运动 (rolling motion) 特征, 这部分的能量耗散与接触角的大小有关. 据此, 他建立了铺展动力学的基本模型, 认为 $R^{3m+1} \propto t$, 并通过对部分实验结果的拟合得到 $m \approx 3$, 即 $n \approx 10$. Rieutord 等^[16] 在实验研究硅表面水滴的润湿时发现 de Gennes 的基本铺展模型 ($n \approx 10$) 并不能很好地描述水滴的铺展过程. 他们认为水滴在铺展中的能量耗散与接触角无关, 通过对 de Gennes 模型的修正得到了 $n = 7$ 的幂指关系, 并与实验观察符合得很好. 本文关于水滴铺展的拟合指数与 Rieutord 等^[16] 的实验和理论研究结果完全符合, 说明我们的模拟结果是可靠的. 我们也注意到某些模拟研究表明液态金属在金属基底上铺展指数约为 4^[17], 这暗示着液态金属在铺展过程中具有与一般液体和水不同的能量耗散机理.

计算动态接触角在铺展过程中的变化, 发现 $\cos \theta_0 - \cos \theta$ 与时间 t 的关系也符合幂指数函数^[16]: $\cos \theta_0 - \cos \theta \propto t^\alpha$, 如图 3(b) 所示. 对于非晶薄

膜、(100) 和 (110) 晶面 α 值分别为: 0.989, 0.976, 0.974, 这与文献^[16] 中关于水滴润湿过程的实验研究结果相近 ($\alpha = 0.855$). 需要指出的是在计算非晶表面上的动态接触角时, 接触角是指液滴与吸附层之间形成的夹角, 如图 3(b) 中插图所示.

上述两个方面清晰地表明水滴在 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶薄膜表面上的铺展速度快于晶体表面. 从衡量铺展能力强弱的铺展系数的定义可以看出, 固相基底表面能与液-固界面能之差 $\gamma_{\text{SO}} - \gamma_{\text{SL}}$ 是决定非反应铺展快慢的决定性因素. 固相表面能要远大于液-固界面能, 因此前者占主导地位. 计算室温下 CuZr (100) 和 (110) 晶面的表面能, 分别为 1.424 和 $1.200 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 根据上述判据, 前者的铺展速度应高于后者, 这与模拟结果相符. 非晶态合金表面具有较高的原子迁移率, 实验研究表明, Pt-Cu 基非晶合金表面原子的扩散系数要比体扩散系数高出 10^5 — 10^8 倍, 由此推断前者的扩散激活能只有后者的一半^[35]. 这些特征暗示非晶合金的表面能要低于相应的晶态合金, 为此计算了 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶合

金的表面能, 在室温下其值约为 $1.131 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, 小于 (100) 和 (110) 晶面的表面能. 由此单纯从表面能角度推测非晶表面的铺展速度应小于晶态表面, 显然这与本文的模拟结果并不相符. 本研究没有涉及水滴与基底之间潜在的成键化学反应, 也未观察到水和基底原子间有明显的互扩散过程, 但基底与水滴间的非成键相互作用是解释非晶合金表面强铺展性的关键因素.

分析非晶薄膜表面上吸附层的分子结构. 图 4 所示为吸附层中 O-O 径向分布函数, 非晶薄膜表面上吸附层中的 O 原子呈无序排列, 与体相水中的 O-O 径向分布函数相比较, 前者最近邻距离稍小, 而次近邻距离较大. 与之形成鲜明对比的是, CuZr (100) 和 (110) 晶面上吸附层的水分子呈现有序的排列, 特别是吸附在 (100) 晶面上的水分子呈长程有序排列. 值得注意的是 (100) 和 (110) 晶面上吸附层由两层水分子构成, 这种结构符合金属表面吸附层的经典双层模型 [9]. 其中 (100) 晶面上底层水分子吸附在 Cu 原子的顶部位置, 第二层水分子吸附在基底表层晶格间隙对应的位置. 水滴吸附层内分子排列结构的差异将对水分子方向乃至氢键结构产生影响, 继而影响铺展行为, 这是导致非晶合金表面快铺展动力学的关键因素.

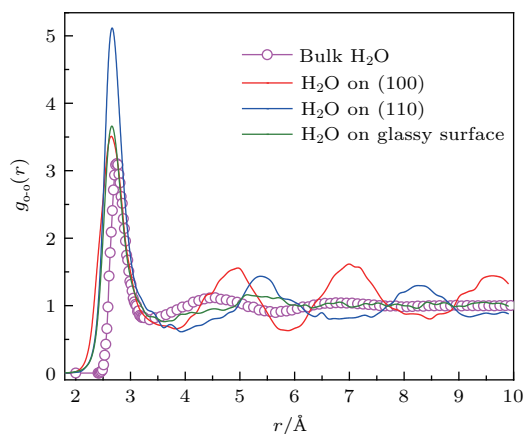


图 4 CuZr 合金非晶态基底以及 (100), (110) 晶面上吸附层中 O-O 径向分布函数

Fig. 4. The radial distribution function of O-O in the adsorption layer for $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glass and (100), (110) planes.

为了明晰非晶表面吸附层内以及吸附层与内部水分子之间的氢键相互作用, 我们首先统计了吸附层内水分子的分子方向与 z 轴之间夹角 φ 的分布, 如图 5 所示. $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶薄膜表面上吸附层内水分子夹角 φ 的峰值约为 90.0° , 这表明水分子

方向倾向于平行于基底. 作为比较, CuZr (100) 晶面 φ 的峰值出现在 84.7° 处, 并且 φ 值的分布更分散一些. 从 φ 值的分布可以看出, 非晶合金表面吸附层内的水分子的两个 O—H 键倾向于指向层内水分子, 相对而言 (100) 表面吸附层内水分子倾向于指向水滴内部, 这暗示非晶吸附层内水分子以氢键结合的概率较大, 而 (100) 晶面吸附层与内部水分子形成氢键的概率更大. 为此, 估计了两类基底上位于吸附层内的平均氢键数. $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶表面和 (100) 晶面上吸附层内的平均氢键数分别为 1.10 和 1.03, 这与基于层内分子方向分布的分析 (图 5) 是一致的. 同样, 估算了 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶表面和 (100) 晶面吸附层内水分子与上部水分子间形成的平均氢键数, 分别为 0.82 和 0.97, 非晶表面要少于晶态表面, 这与基于水分子夹角 φ 的推测一致.

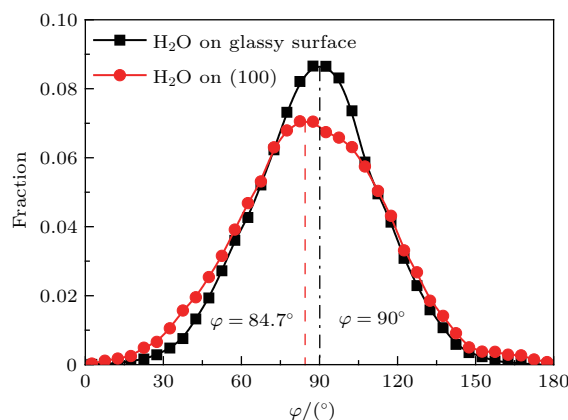


图 5 吸附层内水分子的分子方向与 z 轴之间的夹角 φ 的分布

Fig. 5. The distribution of the angle between the water molecules orientation and the z axis in the adsorption layer.

上述分析表明, 相对于晶态表面上的吸附层, 非晶合金表面上形成的吸附层与水滴内部分子间的相互作用较弱, 这种特征将会影响到水滴的铺展过程. 我们计算了铺展过程中每一个水分子在 $\Delta t = 6 \text{ ps}$ 时间内的位移. 图 6 所示为 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶合金表面和 (100) 表面上水分子的位移矢量图. 从图中可以看出, 铺展过程中吸附层上部的水分子迅速向下运动, 而吸附层内的水分子大都被禁锢在基底表面, 少部分在缓慢且杂乱地移动. 由此可以推测吸附层的扩展主要是通过上部分子特别是上部表面分子沿着表面向下切向运动, 并逐步填充吸附层前沿位置而进行的, 而吸附层内分子并没有发生集体的定向移动. 从图 6 (b) 中可见, 受 (100) 表面

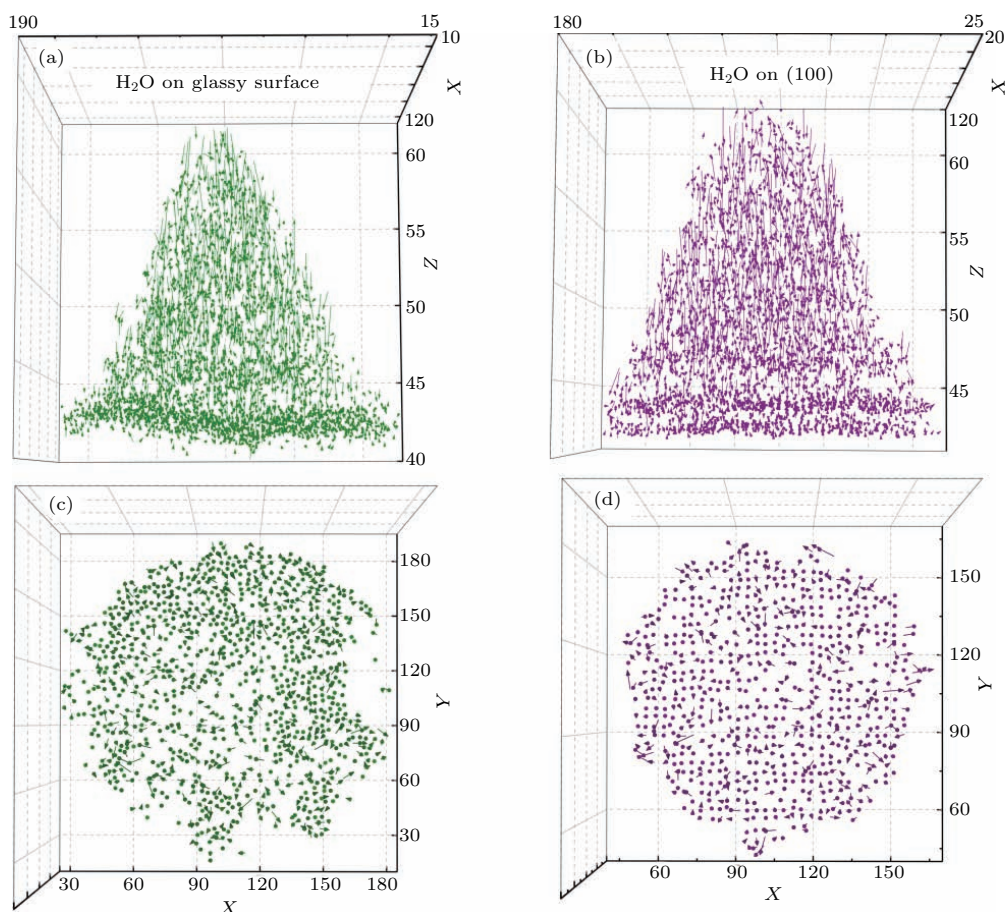


图6 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶合金表面和 CuZr (100) 表面上水分子的位移矢量图 (a) 和 (b) 分别为非晶表面和 (100) 晶面上水分子位移的侧视图; (c) 和 (d) 分别为非晶表面和 (100) 晶面上吸附层内水分子位移的俯视图 ($t_{\text{glass}} = 264\text{--}270$ ps, $t_{(100)} = 100\text{--}106$ ps)

Fig. 6. The displacement vector of water molecules on the $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glass and (100) crystal plane. Side views for displacements of water molecules on $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glassy substrate (a) and CuZr (100) plane (b). Top views for the displacements of water molecules in the adsorption layers on glassy substrate (c) and (100) plane (d) ($t_{\text{glass}} = 264\text{--}270$ ps, $t_{(100)} = 100\text{--}106$ ps).

吸附层的双层有序结构影响, 对应的位移矢量也呈现双层现象. 由于非晶合金表面吸附层与上部水分子的相互作用相对较弱, 造成上部某些水分子能够较容易地运动到吸附层前沿位置. 而晶态表面有序的吸附层结构通过和上层水分子形成较多的氢键而制约了后者向吸附层前沿扩散, 整体上造成了较慢的铺展速度. 从热力学角度, 有序吸附层的形成可近似认为增大了液-固界面能, 导致铺展驱动力减小. 此外, 我们观察了吸附角附近的水分子运动轨迹, 没有发现明显的回流迹象, 这与 Rieutord 修正模型的主要假设是相符的, 也进一步表明我们的模拟结果较真实地再现了水滴的铺展过程.

我们检验了非晶合金成分与冷却速率对铺展速率的影响. 由于 Cu 原子能够有效降低表面张力, 在制备非晶薄膜过程中易形成表面 Cu 的富集. 为

此我们模拟了 Zr 成分位于 35 at.% 至 70 at.% 的非晶体系的水润湿行为, 结果并未表现出明显的差异. 同时, 采用不同的冷却速率制备 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶薄膜, 得到的铺展速率也未表现出差异. 这说明决定水滴润湿行为的主要因素仍是界面微观结构的有序性. 通过调节表面原子排列的有序性有望实现对润湿性的主动调控.

4 结 论

采用分子动力学模拟方法研究了 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶薄膜表面的水润湿行为与水滴铺展过程. 通过与 CuZr (100) 和 (110) 晶面上的润湿过程相比较, 模拟结果表明, 水滴在非晶合金表面的铺展速度快于相应的晶态表面. 水滴在非晶和晶态合金表面的铺展半径与时间都符合幂指数关系 $R^7 \propto t$, 这与理论

预测相符. 水滴在非晶合金表面的润湿过程中预先形成了明显的吸附层, 而晶态合金表面吸附层的形成与润湿过程同步. 分析发现, 与晶面表面形成二维结构有序的吸附层形成鲜明对比的是非晶表面的吸附层呈无序排列的单分子层. 由于吸附层结构的差异使得非晶表面吸附层与水滴内部水分子的相互作用相比于晶态表面显得较弱, 这导致前者的吸附层通过水滴表面分子扩散而进行的扩展更易发生. 本文结果揭示了非晶态合金表面水滴铺展的一般性机理, 有助于深入理解非晶合金的水润湿性规律.

参考文献

- [1] Jin K, Loffler J F 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 241909
- [2] Zeng M Y, Holger M, Wu C X 2015 *Chin. Phys. B* **24** 026101
- [3] Qiu C L, Chen Q, Liu L, Chan K C, Zhou J X, Chen P P, Zhang S M 2006 *Scripta Mater.* **55** 605
- [4] Nagayama G, Cheng P 2004 *Int. J. Heat. Mass. Transf.* **47** 501
- [5] Oak J J, Louzguine-Luzgin D V, Inoue A 2007 *J. Mater. Res.* **22** 1346
- [6] Monfared A, Faghihi S, Karami H 2013 *Int. J. Electrochem. Sci.* **8** 7744
- [7] Young T 1805 *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **95** 65
- [8] Swiler T P 2000 *Acta Mater.* **48** 4775
- [9] Carrasco J, Hodgson A, Michaelides A 2012 *Nat. Mater.* **11** 667
- [10] Hodgson A, Haq S 2009 *Surf. Sci. Rep.* **64** 381
- [11] Carrasco J, Klimeš J, Michaelides A 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 024708
- [12] Saiz E, Tomsia A P 2004 *Nat. Mater.* **3** 903
- [13] Yin L, Murray B T, Singler T J 2006 *Acta Mater.* **54** 3561
- [14] de Gennes P G 1985 *Rev. Mod. Phys.* **57** 827
- [15] Ambrose J C, Nicholas M G, Stoneham A M 1993 *Acta Metall. Mater.* **41** 2395
- [16] Rieutord F, Rayssac O, Moriceau H 2000 *Phys. Rev. E* **62** 6861
- [17] Qiu F, Wang M, Zhou H G, Zheng X, Lin X, Huang W D 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 120203 (in Chinese) [邱丰, 王猛, 周化光, 郑璇, 林鑫, 黄卫东 2013 物理学报 **62** 120203]
- [18] Mortensen A, Drevet B, Eustathopoulos N 1997 *Scripta Mater.* **36** 645
- [19] Voitovitch R, Mortensen A, Hodaj F, Eustathopoulos N 1999 *Acta Mater.* **47** 1117
- [20] Xu Z, Gao Y, Wang C, Fang H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20409
- [21] Limmer D T, Willard A P, Madden P, Chandler D 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **110** 4200
- [22] Ma J, Zhang X Y, Wang D P, Zhao D Q, Ding D W, Liu K, Wang W H 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 173701
- [23] Li N, Xia T, Heng L, Liu L 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 251603
- [24] Wang Y B, Li H F, Zheng Y F, Wei S C, Li M 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 251909
- [25] Xia T, Li N, Wu Y, Liu L 2012 *Appl. Phys. Lett.* **101** 081601
- [26] Berthier L, Ediger M D 2016 *Phys. Today* **69** 41
- [27] Nose S 1984 *Mol. Phys.* **52** 255
- [28] Verlet L 1968 *Phys. Rev.* **165** 201
- [29] Plimpton S 1995 *J. Comput. Phys.* **117** 1
- [30] Berendsen H J C, Grigera J R, Straatsma T P 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 6269
- [31] Zhou X W, Johnson R A, Wadley H N G 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144113
- [32] Graves D B, Brault P 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 194011
- [33] Ghosh P, Colón Y J, Snurr R Q 2014 *Chem. Commun.* **50** 11329
- [34] Heinz H, Vaia R A, Farmer B L, Naik R R 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 17281
- [35] Cao C R, Lu Y M, Bai H Y, Wang W H 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 141606

SPECIAL ISSUE — Progress in research of amorphous physics

Wetting kinetics of water droplets on the metallic glass*

Sun Chuan-Qin¹⁾ Huang Hai-Shen¹⁾²⁾ Bi Qing-Ling¹⁾ Lü Yong-Jun^{1)†}

1) (School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

2) (School of Physics and Electronics, Zunyi Normal College, Zunyi 563006, China)

(Received 15 May 2017; revised manuscript received 15 June 2017)

Abstract

Water absorption and wetting at metal surface have received considerable attention due to the important role in many relevant areas including catalysis and corrosion. The glassy surface has unique physical and chemical properties, displaying promising applications in surface science and technology. However, the water wetting of metallic glass surface is less studied than that of crystal metal surface. In this paper, the wetting kinetics of water droplets at the surface of $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glass is studied by using molecular dynamics simulations. The water droplets show a complete wetting behavior at the glassy surface as in the cases of the CuZr (110) and (110) crystal surfaces. However, the spreading rate of water droplets on the glassy surface is remarkably fast. Despite different spreading rates, the time dependence of the spreading radius for crystal and glass surfaces consistently follows a power law, $R^n \propto t$ with the same exponent $n = 7$, which conforms with the universal law of the water spreading at non-reactive solid surfaces. An advancing adsorption monolayer of water is formed at the glassy surface, whereas the front of spreading water droplets displays a foot-like morphology at each of the (110) and (110) surfaces. The spreading of water droplets can be described as the process that water molecules diffuse from the droplet surface to the front of the adsorption layer. To reveal the microscopic mechanism of the fast spreading at the glassy surface, the interactions between surface and water are analyzed. We find that the water molecules in the adsorption layer at the glassy surface display a disordered arrangement in contrast to those of the ordered and double-layer structure. The structure of adsorption layer is closely related to the orientations of water molecules in it. The water molecules in the adsorption layer at the glassy surface are mostly parallel to the surface, and those at the crystal surface tend to point to the interiors of droplets. The molecular orientation is proved to determine the relatively weak hydrogen-bond interactions between the adsorption layer and the droplet interior at the $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ glassy surface, thus facilitating the diffusion of water molecules from the droplet surface to the front of the adsorption layer and improving the spreading. On the contrary, the strong interactions associated with the crystal surfaces hinder the droplet from spreading by slowing down the molecular diffusion. The present work provides an insight into the microscopic mechanism of water spreading at metallic glassy surfaces and conduces to in depth understanding the physical and chemical processes associated with metallic-glass/water interfaces.

Keywords: metallic glass, wetting kinetics, water droplet, molecular dynamics simulations**PACS:** 61.30.Hn, 81.05.Kf, 02.70.Ns**DOI:** [10.7498/aps.66.176101](https://doi.org/10.7498/aps.66.176101)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51171027).

† Corresponding author. E-mail: yongjunlv@bit.edu.cn