

文章编号: 1004 - 0609(2006)10 - 1660 - 05

Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体与铁的润湿行为^①

徐前刚¹, 张海峰², 胡壮麒²

(1. 沈阳航空工业学院 材料工程系, 沈阳 110034; 2. 中国科学院 金属研究所, 沈阳 110016)

摘 要: 采用座滴法研究了真空条件下 1 180~1 220 ℃ 之间 Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体在纯铁上的润湿行为, 结合 De Gennes 液滴润湿动力学模型分析了 Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体在纯铁上的润湿动力学。结果表明: Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体与铁间有良好的润湿性, 平衡接触角在 10°~40° 之间; Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体与铁的润湿为反应性润湿, 润湿过程中由于熔体与基体之间的溶解和相互扩散, 熔体体积首先增大, 然后随着熔体等温凝固的进行又逐渐减小; 由于熔滴体积在润湿过程中不断变化, 以及测量接触角与实际接触角的差异, De Gennes 液滴润湿动力学模型不能描述 Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体在铁基体上的铺展规律。

关键词: Fe₇₈B₁₃Si₉; 润湿; 液/固界面; 扩散; 溶解

中图分类号: TG 113.26; TG 139

文献标识码: A

Wetting behavior of Fe₇₈B₁₃Si₉ melt on iron

XU Qian-gang¹, ZHANG Hai-feng², HU Zhuang-qi²

(1. Department of Material Engineering,

Shenyang Institute of Aeronautic Engineering, Shenyang 110034, China;

2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The wetting behavior of Fe₇₈B₁₃Si₉ molten on iron was studied by the sessile drop method in vacuum between 1 180 and 1 220 ℃. Wetting dynamics of Fe₇₈B₁₃Si₉ molten on iron was analyzed using De Gennes wetting dynamics model. The results show that there is a good wettability in Fe₇₈B₁₃Si₉ molten/Fe wetting system between 1 180 and 1 220 ℃. The equilibrium contact angle is 10°~40°. The wetting of Fe₇₈B₁₃Si₉ molten on Fe is a reactive wetting. The dissolution and diffusion between molten and substrate result in an increase of the drop volume at the first wetting stage. The volume of drop decrease, in the following stage because of the isothermal solidification of molten. Due to the change of drop volume and discrepancy between measured contact angle and actual value, the wetting dynamics of Fe₇₈B₁₃Si₉ molten on iron is out of accordance with De Gennes wetting dynamics model.

Key words: Fe₇₈B₁₃Si₉; wetting; liquid/solid interface; diffusion; dissolution

液态/固态金属体系的润湿和界面相互作用是材料制备和加工过程中的一种重要物理化学现象, 如: 金属的焊接、镀层和复合材料制备等。润湿性和界面相互作用在很大程度上决定了材料制备和加工的可能性, 并显著影响各组元的结合质量和材料的使用性能。过渡液相连接(transient liquid phase, TLP)通过中间层熔化、母材溶解、合金化和液相中的降低熔点元素扩散进入母材而导致等温凝固结

合, 兼有钎焊和固相焊的特征, 在一些先进材料和传统材料的连接中得到了广泛的研究, 如先进高温合金的焊接、氧化物弥散强化高温合金的焊接、陶瓷材料的焊接、高温用金属间化合物的连接以及铁合金的焊接等^[1~6]。作为一个毛细结合过程, 液体以稳态方式在基底表面润湿的能力对于实现良好的 TLP 连接起着非常关键的作用^[7, 8]。由于 TLP 连接过程中中间层液相与母材之间强烈的物理化学

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划资助项目(G2000067201)

收稿日期: 2006-04-10; 修订日期: 2006-07-27

通讯作者: 徐前刚, 副教授, 博士; 电话: 024-89724198; E-mail: xurqiangang@163.com

相互作用及中间层液相的等温凝固, 使得其润湿过程变得非常复杂, 目前对陶瓷 TLP 连接过程中的润湿行为研究较多^[9, 10], 而对金属 TLP 连接过程中的润湿行为研究则很缺乏。Fe₇₈B₁₃Si₉ 非晶钎料作为铁合金 TLP 连接的一种有希望的中间层材料^[11, 12], 其润湿行为及规律还不明了。本文作者采用座滴法研究了 Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体在纯铁上的润湿行为和界面相互作用, 分析了其润湿规律。

1 实验

实验所用的材料为纯铁(纯度大于 99.9%)和 Fe₇₈B₁₃Si₉ (质量分数)合金, 高温差热扫描分析(DSC)测试结果表明 Fe₇₈B₁₃Si₉ 合金的熔化温度范围在 1 150~ 1 165 ℃之间。实验前基片表面均经过金相预磨, 然后用 1.5 μm 的金刚石研磨膏进行抛光处理。

采用座滴法测试熔体与基底在 1 180~ 1 220 ℃间的润湿过程。测试装置主要包括一个钼丝电阻炉和两个用于照明和摄像的窗口, 液滴接触角和铺展半径的尺寸直接从液滴像上测量。

所有润湿实验均在 1.8×10^{-3} Pa 的真空度下进行, 润湿性测试实验样品经电火花线切割机沿中部剖面切开后, 经研磨、抛光后用 4% 的硝酸酒精溶液进行腐蚀, 然后在光学显微镜、扫描电子显微镜以及电子探针下进行微观结构和微区成分的观察和分析。

2 结果与讨论

图 1 所示为 Fe₇₈B₁₃Si₉ 合金在纯铁表面上铺展时平衡接触角与温度和达到平衡所需时间的变化曲线。在 1 180~ 1 220 ℃润湿温度区间, Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体/纯铁体系有较好的润湿性, 其平衡接触角在 10°~ 40°之间。随着润湿温度的升高, 平衡接触角逐渐减小, 达到平衡接触角所需的时间也逐渐缩短, 在 1 180 ℃时约为 14 min, 而 1 200 ℃时只需 5 min。1 200 ℃后继续升温对平衡接触角和达到平衡所需时间的变化影响很小, 平衡接触角大约保持在 10°左右。从润湿性的角度考虑, 选择 1 200 ℃作为 Fe/Fe₇₈B₁₃Si₉/Fe 过渡液相连接的温度较为合适。

图 2(a) 所示为 1 200 ℃下 Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体在纯铁表面上铺展 10 min 后的润湿三相线附近的剖面微观结构, 可以看出基底和 Fe₇₈B₁₃Si₉ 的界面与水

平的基底表面存在一定角度, 为弧形, 这与基底不同部位的熔解程度有关, 该现象表明真实的润湿角

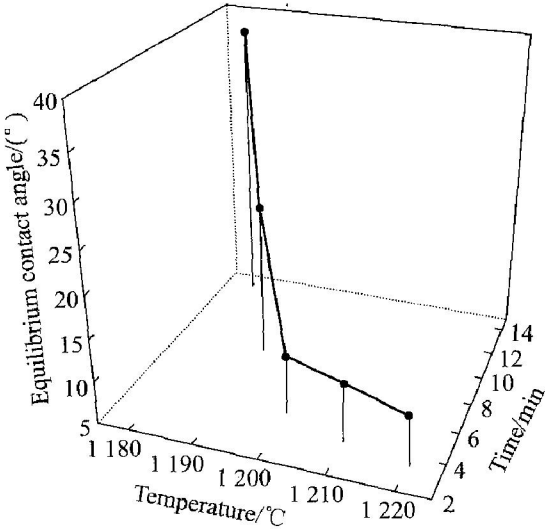


图 1 Fe₇₈B₁₃Si₉ 合金与纯铁的平衡接触角—温度—时间曲线

Fig. 1 Curves of equilibrium contact angle—temperature—time between Fe₇₈B₁₃Si₉ melt and pure iron

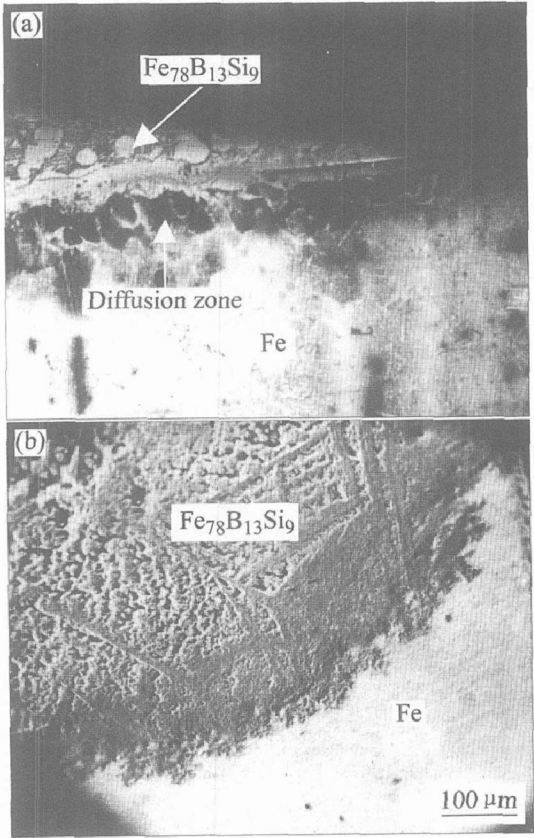


图 2 1 200 ℃ Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体在 Fe 上润湿 10 min 的三相线微观结构

Fig. 2 Microstructures of triple phase line of melt on iron at 1 200 ℃ for 10 min (a) —Cross-section view; (b) —Top view

与座滴法实验测试的接触角存在差异。图 2(b) 所示为其润湿前沿的俯视图, 明显可以看出液滴边缘已先于其它部位等温凝固, 液滴表面很粗糙, 而不是非反应性润湿情况下的光滑表面。图 3 所示为 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 熔体/Fe 润湿体系试样中部的界面微观结构, 在 Fe 基底和 FeBSi 合金之间形成了较厚的扩散区和主要富 Si 的固溶体层(白色组织), FeBSi 合金由 Fe(Si, B) 固溶体和 (Fe(Si) 固溶体 + Fe_2B) 共晶组织组成, 不同于 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 的完全共晶组织。从 Fe-B-Si 三元合金相图可知^[13], 在润湿初期, 铁基体将部分溶解进入熔体, 同时熔体中的 B 和 Si 向基体扩散形成扩散区。当熔体中 Fe 的浓度达到饱和时, 基体停止溶解。随后熔体中 B 和 Si 向基体的扩散将导致界面附近熔体的等温凝固, 形成 Fe(Si, B) 固溶体, 故图 3 所示的 Fe(Si, B) 固溶体层应为等温凝固的产物。Fe(Si, B) 固溶体层随 B 和 Si 向基体的扩散而不断向熔体方向增厚。由于 B 的扩散速度快于 Si, FeBSi 熔体将富 Si, 同时 Fe 含量不断增加, 因此, 熔体成分将偏离原始共晶成分。

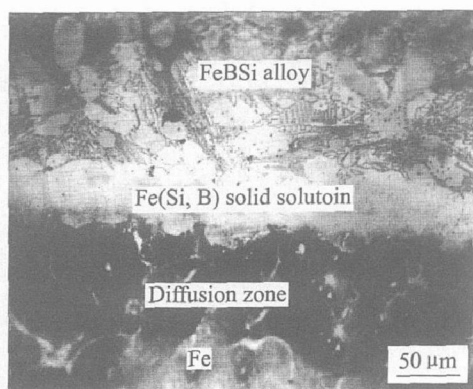


图 3 1 200 °C $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 熔体在 Fe 上润湿 10 min 的界面微观结构

Fig. 3 Interfacial microstructure of $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ melt on iron at 1 200 °C for 10 min

图 4 所示为 1 200 °C 时 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 熔体在纯铁表面上的接触角和液滴铺展半径随时间的变化曲线。从图中可以看出, 起始接触角已经很小, 约为 32° , 随着时间而不断降低, 在保温 5 min 后基本达到平衡状态。以下将结合 De Gennes 的润湿动力学模型对 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 熔体/Fe 润湿体系的铺展动力学进行分析。

Hoffman^[14] 通过分析大量的液体在管中的流动过程, 得到一个经验关系式:

$$U = C(\gamma/\eta)\theta^m \quad (1)$$

式中 C 为一个常数, $C = 0.02 \text{ rad}^{-3}$; U 为液体前

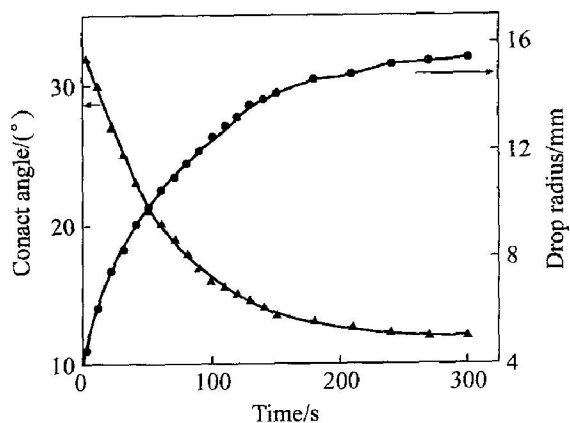


图 4 1 200 °C 时 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 合金在纯铁上的铺展动力学曲线。

Fig. 4 Spreading kinetics of melt $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ on pure Fe at 1 200 °C

沿流动速度; θ 为接触角; γ 为液体表面张力; η 为液体粘度, 指数 m 在 3 ± 0.5 的范围内。De Gennes^[15] 将 Hoffman 关系式用于接近平衡形状的液滴铺展而得到其铺展速率为

$$dR/dt = (C\gamma/\eta)V^m R^{-3m} \quad (2)$$

式中 R 为液滴半径; V 为液滴体积。根据方程式 (2) 可以看出, 在一个给定时间, 当 R 有一个特别值时, m 增加将会使得铺展速率更快速的降低。因此, m 可以作为衡量液滴铺展的一个唯象参数。式 (2) 也被一些实验所证实^[15, 16]。

对方程式 (2) 两边取对数可得:

$$\ln(dR/dt) = a + b \ln(R) \quad (3)$$

因此, 斜率 b 就等于 $-3m$, a 等于 $(\ln(C\gamma/\eta) + m \ln V)$, 对于惰性体系 a 为一个常数。图 5 所示为

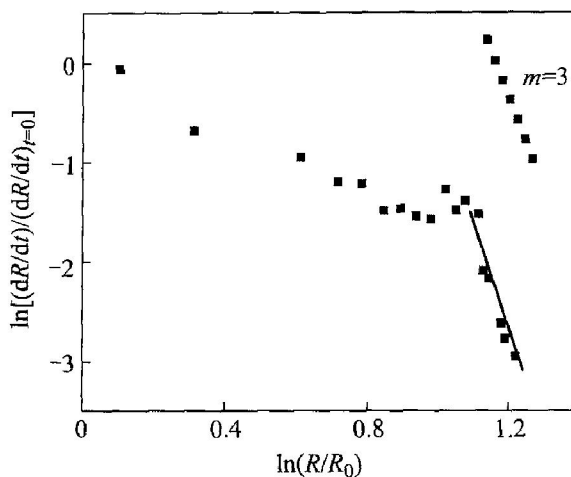


图 5 De Gennes 铺展模型的检验

Fig. 5 Test of De Gennes model

(The final regions broadly similar to the De Gennes model. The initial and central section is apparently anomalous.)

对 1 200 ℃ Fe₇₈B₁₃Si₉ 钎料在铁基底上的铺展数据按式(3)处理的曲线图。由于每次实验条件的差异,难以准确确定 R 和 dR/dt , 因此在该图中对 R 和 dR/dt 用 $t = 0$ 时刻的值进行了归一化处理, 即以 $\ln(R/R_0)$ 和 $\ln((dR/dt)/(dR/dt)_{t=0})$ 为轴。从图中可以看出, 从起始阶段开始的一段区域是一个不规则的区域, 难以用 De Gennes 模型确定 m 值, 然而在铺展后期其实验结果却基本近似为直线, 从其斜率可以估算出 m 值约为 4.2, 而不是 De Gennes 模型所预测的 3。因此, Fe₇₈B₁₃Si₉ 钎料在铁基底上铺展的前期不符合 De Gennes 模型; 在铺展的后期却广义的符合 De Gennes 模型, 但其 m 值要大于 De Gennes 的预测值。

De Gennes 模型之所以不能描述 Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体在铁基底上的铺展规律, 这主要反映出了式(3)中所隐含的体积相 V 的复杂作用。从液滴与基底的物理化学相互作用可以知道^[13], 随着液滴的铺展, 铁基底与 Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体之间会发生溶解与互扩散。在润湿初期, 由于基体的溶解将会使液滴的体积不断增加; 当溶解度达到饱和时熔体体积达到最大; 随后由于降低熔点元素向母材的扩散会导致液相等温凝固的不断进行, 液滴的体积会逐渐减小, 如图 6 所示。

当由于基底的溶解而使液滴体积 V 增大时, 要保证 a 为常数必然会导致 m 值减小; 相反, 在铺展

后期, 由于液固界面处液体等温凝固的不断进行液体体积 V 逐渐减小, 故 m 必须大于 3 才能使 a 为常数。因此也就不难理解图 5 中铺展后期 m 值对 De Gennes 模型的偏差了。但要理解其前期不符合 De Gennes 模型的行为, 还必须考虑实际液滴三相线接触角(即图 6 中的 θ)对 De Gennes 模型的偏差。从图 6 可知, 基底溶解过程中液滴三相线接触角要大于实验所测的接触角, 因此液滴体积的增加并没有完全用于铺展半径的增加, 从而使得其在铺展初期难以用 De Gennes 模型加以描述。但在铺展后期, 等温凝固的进行使得液/固界面又逐渐向液体一侧迁移, 液滴三相线接触角与 De Gennes 模型中的接触角偏差会逐渐减小, 因而使得液滴铺展半径接近于 De Gennes 模型中的铺展半径, 从而使得其行为广义的符合 De Gennes 模型。

从上面的分析可以看出, 界面所发生的物理化学变化—铁基底的溶解和随后的等温凝固, 会导致液滴体积发生变化, 从而影响其润湿行为。另外, 液滴化学成分的变化, 特别是液滴铺展边缘的化学成分变化会改变表面张力及界面张力, 也会使其润湿规律偏离非反应性润湿情况下的规律。因此, 在处理反应性润湿的铺展动力学过程中, 特别是对于像过渡液相连接的固液润湿体系, 有必要考虑液滴体积和实际接触角的变化。

3 结论

- 1) Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体与 Fe 在 1 180~ 1 220 ℃之间有良好的润湿性。
- 2) 由于液滴体积的不断变化, 以及测量接触角与实际接触角的差异, Fe₇₈B₁₃Si₉ 熔体与 Fe 的润湿动力学规律不符合 De Gennes 模型。

REFERENCES

[1] 任家烈, 吴爱萍. 先进材料的连接[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000: 1 - 9.
REN Jia-lie, WU Ai-ping. Bonding of Advanced Materials[M]. Beijing: China Machine Press, 2000: 1 - 9.

[2] Gale W F, Butts D A, Transient liquid phase bonding [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2004, 9(4): 283 - 300.

[3] Lugscheider E, Ferrara S, Janssen H, et al. Progress and developments in the field of materials for transient liquid phase bonding and active soldering processes[J].

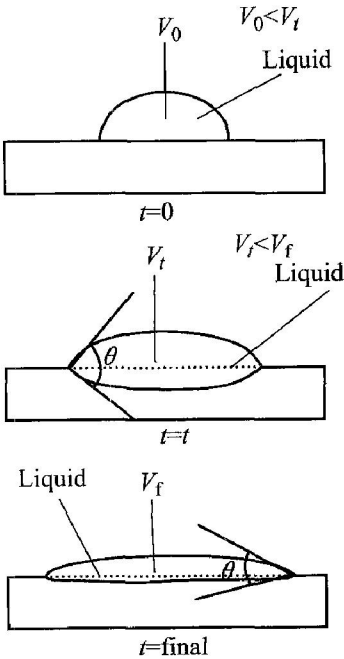


图 6 Fe₇₈B₁₃Si₉ 在铁上铺展时液滴体积变化示意图

Fig. 6 Schematic of drop volume change with spreading of liquid Fe₇₈B₁₃Si₉ on Fe

- Microsystem Technologies-Micro and Nanosystems-Information Storage and Processing Systems, 2004, 10(3): 233-236.
- [4] Gale W F. Applying TLP bonding to the joining of structural intermetallic compounds[J]. JOM, 1999, 51(2): 49-52.
- [5] Duan H P, Bohm K H, Ventzke V, et al. Interface evolution of TiAl/Ti6242 transient liquid phase joint using Ti, Cu foils as insert metals[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2005, 15(2): 375-378.
- [6] Lee J S, Bang W H, Jung J P, et al. Application of TLP(transient liquid phase) bonding method to the high T_m lead-free solder[J]. Materials Science Forum, 2005, 475-479: 1869-1872.
- [7] Joshua D S, Joseph T M, Takaya A, et al. Transient-liquid-phase and liquid-film-assisted joining of ceramics [J]. J European Ceramic Society, 2006, 26(4/5): 363-372.
- [8] Peteves S D, Paulasto M, Ceccone G, et al. The reactive route to ceramic joining: Fabrication, interfacial chemistry and joint properties [J]. Acta Materialia, 1998, 46(7): 2407-2414.
- [9] Wu X W, Chandel R S, Li H, Evaluation of transient liquid phase bonding between nickel-based superalloys [J]. J Mater Sci, 2001, 36(6): 1539-1546.
- [10] Nakashima K, Makino T, Mori K, et al. Wettability and interfacial reaction between alumina and Cu-based alloys[J]. J Mater Synthesis and Processing, 1998, 6(4): 271-277.
- [11] Epelbaum C, Fontana M, Audebert F, et al. Joining steel tubes employing Fe-Si-B metallic glasses as filling material[J]. J Mater Sci, 2005, 40(18): 4867-4871.
- [12] Khan T I, Kabir M J, Bulpett R. Effect of transient liquid-phase bonding variables on the properties of a microduplex stainless steel[J]. Mater Sci Eng A, 2004, A372(1-2): 290-295.
- [13] Nicholas D, Alfred F, Gordon F. Formation and magnetic properties of Fe-B-Si metallic glasses[J]. J Mater Sci, 1982, 17(8): 2365-2370.
- [14] Hoffman R L. A study of advancing interface[J]. Journal of Colloid Interface Science, 1975, 50: 228-241.
- [15] De Gennes P G. Wetting: statics and dynamics[J]. Reviews of Modern Physics, 1985, 57(3): 827-863.
- [16] Tanner L. The spreading of silicon oil drops on horizontal surfaces[J]. J Phys D, 1979, 12: 1473-1484.

(编辑 何学锋)