

## Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 条带与液态 Sn 的润湿性\*

徐前岗 邱克强 张海峰 丁炳哲 胡壮麒  
(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

**摘 要** 用座滴法研究了 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 原始非晶条带和其预退火条带与液态 Sn 的润湿性. 结果表明, 与普通晶态合金之间的润湿规律不同. 原始非晶 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 基底与液体 Sn 的平衡接触角并不随温度升高而单调减小. 与原始非晶 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 基底相比, 当润湿温度低于预退火温度时, Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 非晶基底的预退火使其平衡接触角显著增大; 当润湿温度高于预退火温度时, Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 基底的预退火对其平衡接触角没有明显影响.

**关键词** 润湿, 界面, 扩散

**中图分类号** TG113.26, TG139+.8 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)03-0269-04

## THE WETTING OF Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> RIBBON AND LIQUID Sn

XU Qiangang, QIU Keqiang, ZHANG Haifeng, DING Binzhe, HU Zhuangqi  
Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences,  
Shenyang 110016

Correspondent: XU Qiangang, Tel: (024)23843531-55352, E-mail: qgxu@imr.ac.cn

Supported by National Development Project for Basic Scientific Research (No.G2000067201)

Manuscript received 2001-08-17, in revised form 2001-11-01

**ABSTRACT** The wetting behaviors of liquid Sn on three types of Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> substrate, an amorphous substrate and two types of pre-annealed substrate at 400 and 450 °C, were studied by the sessile drop technique between 350—450 °C. The equilibrium contact angle of the amorphous Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> substrate did not decrease monotonically with increasing temperature, which is evidently different from that of polycrystalline alloy substrate. Pre-annealing of Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> substrate made its wettability very poor when the wetting temperature was lower than the pre-annealing temperature. However, when the wetting temperature was higher than the pre-annealing temperature, pre-annealing of substrate had little effect on the equilibrium contact angle.

**KEY WORDS** wetting, interface, diffusion

液态金属在固体基底上的润湿行为是理解液态金属与固体结合的一个基本科学问题, 如钎焊、复合材料渗透过程等. 自 19 世纪初期以来, 液态金属在晶态固体上的润湿行为得到了广泛的研究<sup>[1-3]</sup>. 但自从非晶合金问世以来, 还尚未见对其润湿行为进行专门研究的报道. 随着块状非晶的进一步发展, 从科学和实用角度出发, 非晶合金与液态金属的润湿行为研究都是必要的. 非晶合金处于热力学的亚稳态, 在合适的条件下将向更稳定的状态转变<sup>[4,5]</sup>. 在较低的温度下, 非晶合金将发生结构弛豫; 在高温下, 将晶化为多晶. 这些变化将使得非晶合金在润湿行为方面有别于多晶态金属. 本文将研究液态 Sn 在原始 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 非晶基底和预退火 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 基底上的润湿行为.

### 1 实验方法

实验所用 Sn 的纯度为 99.999%. 通过把小块 Sn 熔于活性松香而获得小球状 Sn 珠 (约 120 mg). 所研究的三种 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 基底为: 原始非晶 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 条带 (厚度约 30 μm), 两类预退火 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 条带 (预退火温度分别为 400 °C 和 450 °C). 把原始非晶 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 条带在真空退火炉中以 20 °C/min 加热到预定温度, 等温退火 10 min, 随炉冷却到室温而获得预退火 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 条带. 条带的 X 射线衍射模式如图 1 所示. 450 °C 退火时条带里有 Fe<sub>2</sub>B 和 α-Fe 析出. Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 条带被切成 25 mm×25 mm 的基底, 并用 1.0 μm 金刚石研磨膏抛光. 润湿实验前, 基底和 Sn 珠均在丙酮中超声清洗 15 min. 座滴法被用于研究 Sn 在 Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 基底上的润湿性和铺展动力学. 装置主要包括钼丝电阻炉、真空系统和数据采集系统, 其原理参见文献 [6]. Fe<sub>78</sub>B<sub>13</sub>Si<sub>9</sub> 基底被夹具固定在平滑的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 陶瓷片上. 所有实验均在 3×10<sup>-3</sup> Pa 的真空条件下进行. 润湿性样品的剖面切

\* 国家重点基础研究发展规划项目 G2000067201

收到初稿日期: 2001-08-17, 收到修改稿日期: 2001-11-01

作者简介: 徐前岗, 男, 1972 年生, 博士生

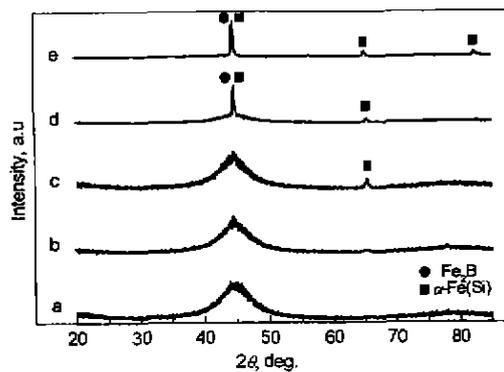


图1 不同退火条件  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  substrate with different annealing treatments (a) amorphous alloy (b) annealed at 350 °C (c) annealed at 400 °C (d) annealed at 450 °C (e) after wetting at 450 °C of substrate pre-annealed at 450 °C

开, 用  $1.0\ \mu\text{m}$  金刚石研磨膏抛光后用于 Cambridge S360 扫描电镜进行形貌观察和 EDS 能谱分析.

## 2 实验结果与讨论

测量的 Sn 在  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底上的润湿角和时间与温度的关系如图 2 所示. 对于原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底, 如图 2a 所示, 平衡接触角  $\theta_{\text{eq}}$  并不随温度的升高而单调减小: 350, 400 和 450 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$  分别为  $42^\circ$ ,  $33^\circ$  和  $36^\circ$ . 与原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底相比, 在预退火温度以下, 预退火基底的  $\theta_{\text{eq}}$  显著增大: 400 和 450 °C 预退火的两类基底在 350 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$  分别为  $67^\circ$  和  $118^\circ$ ; 450 °C 预退火基底在 400 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$  为  $61^\circ$ . 但是, 当润湿温度等于或高于预退火温度时, 预退火对  $\theta_{\text{eq}}$  基本没有什么影响: 400 °C 预退火基底在 400 和 450 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$  分别为  $36^\circ$  和  $34^\circ$ , 与相同温度下原始非晶基底的  $\theta_{\text{eq}}$  基本相当.

对于非反应性润湿, 平衡接触角  $\theta_{\text{eq}}$  由 Young 氏方程定义为 [2]

$$\gamma_{\text{sv}} = \gamma_{\text{sl}} + \gamma_{\text{lv}} \cos \theta_{\text{eq}} \quad (1)$$

其中  $\gamma$  为界面张力, 下标 S, V 和 L 分别代表基底、气相和液态金属. 液态 Sn 在  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底上的润湿过程中, 将伴随着  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底的结构弛豫和晶化反应以及液-固界面反应. 结构弛豫和晶化反应将改变  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底的原子组态, 从而影响  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底的表面张力  $\gamma_{\text{sv}}$ 、界面张力  $\gamma_{\text{sl}}$  以及液-固界面反应.

据作者所知, 尚未见晶态或非晶态  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  表面张力的报道. 但可以定性的估计结构弛豫和晶化反应对  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底表面张力的影响. 表面张力主要由原子特性和空间原子组态所决定 [7,8], 非晶合金通常被认为是

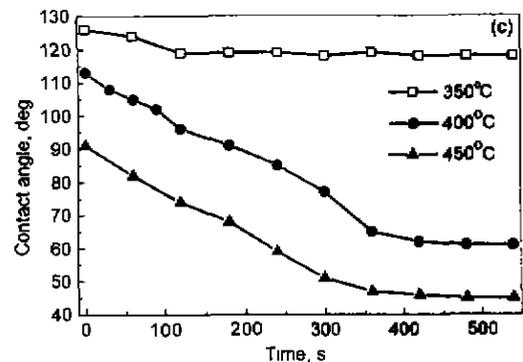
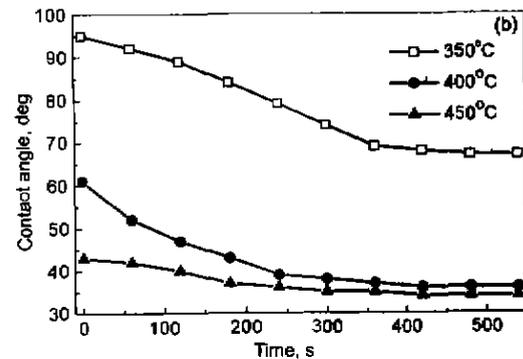
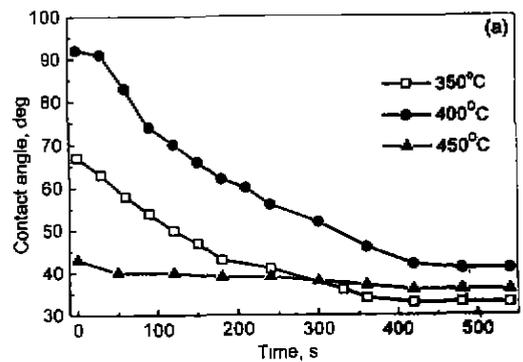


图2  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底上润湿的接触角与温度的关系

Fig.2 Measured contact angles as functions of time and temperature for Sn- $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  systems (a) amorphous  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  substrate (b)  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  substrate annealed at 400 °C (c)  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  substrate annealed at 450 °C

具有冻结液体结构的固体 [4]. 当晶态合金熔化时表面张力通常降低 [7,8]. 因此认为  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底的表面张力将随结构弛豫和晶化反应而增大是合理的.

对于熔体 Sn 在  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底上铺展, 是一个反应性润湿过程, 在液-固界面伴随着金属间化合物的形成. 由合金状态图可知, Sn 与 B 和 Si 在 600 °C 以下不形成化合物, 也不互溶, 但 Sn 与 Fe 能形成 FeSn 和 FeSn<sub>2</sub> 两种化合物 [9]. 由图 3 可见 Sn 和  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  之间的反应区. EDS 成分分析表明, 反应区成分与 FeSn<sub>2</sub> 化合物相近, 但含有少量 Si. 基板预退火晶化对界面反应

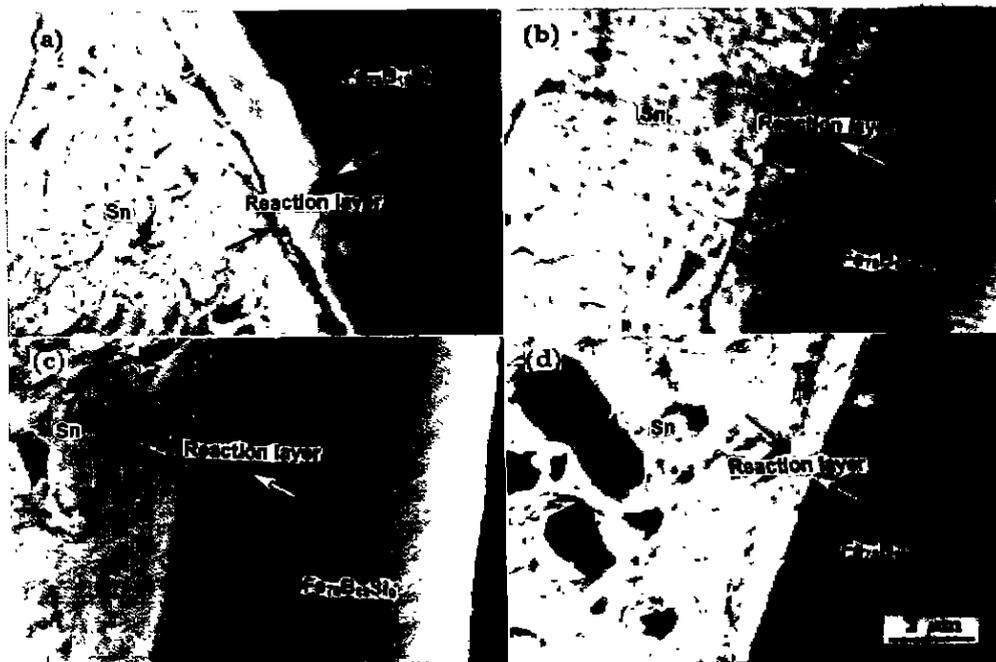


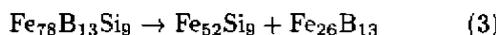
图 3 润湿样品剖面扫描电镜形貌图

Fig.3 Cross-sectional SEM micrographs of samples after wetting experiment  
(a) Sn-amorphous  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  interface at 350 °C (b) Sn-amorphous  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  interface at 400 °C  
(c) Sn-amorphous  $Fe_{88}B_{13}Si_9$  (pre-annealed at 400 °C) interface at 350 °C

区成分的影响主要表现在 Si 含量有一定变化, 但 Fe 与 Sn 含量的原子比仍接近 1 : 2, 这表明预退火晶化对界面反应产物类型没有影响, 薄层金属间化合物的形成能够提供一附加驱动力, 从而影响平衡接触角。根据文献 [10] 报道, 反应性润湿的驱动力为

$$1/2\pi r(dE/dr) = \sigma + \Gamma(\theta) \quad (2)$$

其中,  $r$  为铺展半径,  $E$  为体系自由能,  $\sigma$  是由于化合物形成的驱动力,  $\Gamma(\theta)$  是不平衡的界面张力的驱动力, 当化合物层厚为  $1 \mu m$  时, 由金属间化合物形成的驱动力  $\sigma$  要远大于不平衡的界面张力的驱动力  $\Gamma(\theta)$ ,  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  合金的晶化反应可表示为 [11]



由于晶化反应的发生, 液-固界面反应机理将发生变化, 本文不考虑具体的反应机理及其差异, 仅从原子扩散的观点来分析  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  基底的结构弛豫和晶化反应对液-固界面反应的影响。一般认为, 化合物层的生长由两部分化学反应组成 [12,13], 对于  $FeSn_2$  的生长, 其一, Sn 原子通过已生成的  $FeSn_2$  从界面 2 扩散到界面 1(见图 4), 然后与  $Fe_{78}B_{13}Si_9$  表面的 Fe 原子反应形成  $FeSn_2$ :



其二, Fe 原子沿着相反的方向穿过化合物层, 然后与界

面的 Sn 原子反应生成  $FeSn_2$ :



通常非晶合金的退火或预退火将会显著降低原子的扩散率  $D$  而增加扩散激活能  $Q$  [4], 这将减少反应 (5) 中的 Fe 扩散原子数而不利于反应 (5) 的进行, 而且由于基底预退火晶化生成化合物, 如  $Fe_{26}B_{13}$ , 将显著降低反应 (4) 中 Fe 表面原子的活度, 因而也不利于反应 (4) 的进行, 因此, 结构弛豫和晶化反应将抑制液-固界面反应的进行和反应层的生长, 对于 Sn-原始非晶  $Fe_{78}B_{13}Si_9$

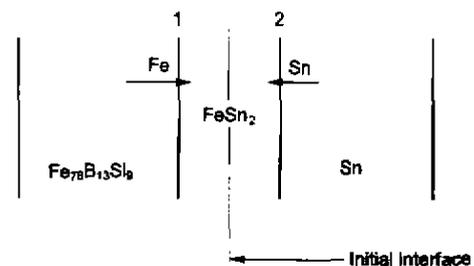


图 4  $FeSn_2$  在 Sn- $Fe_{78}B_{13}Si_9$  界面生长过程的示意图

Fig.4 Schematic illustration of the  $FeSn_2$  growth process at the Sn- $Fe_{78}B_{13}Si_9$  interface

体系, 润湿温度的升高对润湿驱动力有两方面的影响. 一方面, 液态表面张力的降低和基底表面张力的升高有利于获得小的接触角. 即方程 (2) 中  $\Gamma(\theta)$  的温度变化率  $d\Gamma(\theta)/dT$  为正. 另一方面, 原始  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶的结构弛豫和晶化反应降低了原子扩散率  $D$  随温度的增加率,  $dD/dT$ , 甚至使  $dD/dT < 0$ . 当  $dD/dT < 0$  时, 方程 (2) 中  $\sigma$  随温度的变化率  $d\sigma/dT$  可能小于 0. 从图 3a—c 可看出, 350、400 和 450 °C 的界面反应层厚度相差无几.  $dD/dT$  和  $d\sigma/dT$  共同决定了平衡接触角  $\theta_{\text{eq}}$  随温度的变化率. 在低温阶段, 从 350 到 400 °C, 由于晶化反应比较轻微,  $(d\sigma/dT + d\Gamma(\theta)/dT)$  将为正. 因此 400 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$  小于 350 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$ . 但当润湿温度从 400 °C 升到 450 °C 时, 由于强烈的晶化反应而导致  $d\sigma/dT$  为负. 因此  $(d\sigma/dT + d\Gamma(\theta)/dT)$  有可能为 0 或负. 这样也就不难理解 450 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$  略微大于 400 °C 的  $\theta_{\text{eq}}$ . 当润湿温度低于基底预退火温度时, 由于预退火  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底低的原子扩散率, 在相同润湿温度下, 预退火基底与 Sn 的液—固界面反应程度将小于原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底与 Sn 的液—固界面反应程度. 这可从图 3a, d 看出: 预退火基底与 Sn 的液—固界面反应层厚度要明显小于原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底与 Sn 的液—固界面反应层厚度. 对于 Sn—预退火  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  体系, 这将导致方程 (2) 中由化合物形成提供的润湿驱动力  $\sigma$  要明显小于 Sn—原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  体系的  $\sigma$ . 根据文献 [9] 估计,  $\sigma$  是决定反应性润湿平衡接触角  $\theta_{\text{eq}}$  的主要因素. 这与实验所得两种预退火基底在 350 °C 的平衡接触角  $\theta_{\text{eq}}$  显著小于原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底的平衡接触角  $\theta_{\text{eq}}$  相一致. 然而, 当润湿温度高于基底预退火温度时, 预退火  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底与原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底间的差异将随润湿达到平衡而变小. 所以, 400 °C 预退火基底在 400 和 450 °C 的

$\theta_{\text{eq}}$  与相同润湿温度下原始非晶基底的  $\theta_{\text{eq}}$  基本相当. 从以上分析可以看出,  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶条带的晶化反应和结构弛豫对于  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  条带与液态 Sn 的润湿性有显著影响, 但其作用机理尚须进一步的研究.

### 3 结论

与普通晶态合金之间的润湿规律不同, 原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底与液体 Sn 的平衡接触角并不随温度升高而单调减小. 与原始非晶  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底相比, 当润湿温度低于预退火温度时,  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  非晶基底的预退火使其平衡接触角显著增大; 当润湿温度高于预退火温度时,  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  基底的预退火对其平衡接触角没有明显影响.

### 参考文献

- [1] Wang X H, Conrad H. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 459
- [2] Naidich Yu V. *Prog Surf Membr Sci*, 1981; 14: 353
- [3] Eustathopoulos M. *Acta Mater*, 1998; 46: 2319
- [4] Guntherodt H J. *Adv Solid State Phys*, 1977; 17: 25
- [5] Chen H S. *Glassy Met Rep Prog Phys*, 1980; 43: 353
- [6] Xue X M, Wang J T, Sui Z T. *J Mater Sci*, 1993; 28: 1317
- [7] Bondy. *Chem Rev*, 1953; 52: 417
- [8] Adamson A W. *Physical Chemistry of Surfaces (4rd ed)*. New York: Wiley-Interscience, 1982: 345
- [9] Villars P, Prince A, Okamoto H eds, *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, Ohio: ASM International, 1995: 10849
- [10] Liu C Y, Tu K N. *J Mater Res*, 1998; 13: 37
- [11] Nagarajan T, Chidambaram Asari U, Srinivasan S, Sridharan V, Narayanasamy A. *Mater Sci Eng*, 1988; 97: 355
- [12] Dybkov V I. *Mater Sci Forum*, 1994; 155: 31
- [13] Dybkov V I, Duchenko O V. *J Alloys Compounds*, 1996; 234: 295