

# In-Sn 合金熔体在非晶和晶态 $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$ 合金 上的润湿性及界面特性 \*

马广才<sup>1,2)</sup> 李文<sup>2)</sup> 李宏<sup>1)</sup> 张海峰<sup>1)</sup> 胡壮麒<sup>1)</sup>

1) 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

2) 沈阳理工大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168

**摘要** 用座滴法研究了 In-Sn 合金熔体在非晶和晶态  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金上的润湿性, 利用扫描电镜 (SEM)、电子探针 (EPMA)、X 射线衍射 (XRD) 分析了 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  界面特性. 结果表明: In-Sn 合金熔体在非晶合金上的润湿性优于在晶态合金上的润湿性; In-Sn 合金熔体在非晶基片上的反应扩散层宽度要小于在晶态基片上的反应扩散层宽度; In-Sn 合金熔体在非晶基片上的反应扩散区中出现晶化反应.

**关键词** In-Sn, Cu 基合金, 非晶合金, 润湿, 界面

中图法分类号 TG166.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)02-0201-04

## WETTING BEHAVIOR AND INTERFACIAL CHARACTERISTICS OF In-Sn ALLOY ON AMORPHOUS AND CRYSTALLINE $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$ SUBSTRATES

MA Guangcai<sup>1,2)</sup>, LI Wen<sup>2)</sup>, LI Hong<sup>1)</sup>, ZHANG Haifeng<sup>1)</sup>, HU Zhuangqi<sup>1)</sup>

1) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2) Department of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Technology, Shenyang 110168

Correspondent: LI Wen, professor, Tel: (024)24680841, E-mail: wenli@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50471077 and 50395100), the Ministry of Science and Technology of China (No.2005DFA50860) and The Chinese Academy of Sciences (No.KGCX2-SW-214)

Manuscript received 2005-08-24, in revised form 2005-10-26

**ABSTRACT** The wettabilities of In-Sn alloy melts on the amorphous and crystalline  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  substrates were studied by the sessile-drop method, and the interfacial characteristics of In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  were investigated by scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalysis (EPMA) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the wettability of In-Sn alloy melts on amorphous substrate is superior to that on the crystalline one; the width of diffusion layer of In-Sn alloy melts on the amorphous substrate is thinner than that on the crystalline one under identical conditions. The crystallizations occur in the diffusion zone during the wetting process of In-Sn alloy melts on amorphous substrate.

**KEY WORDS** In-Sn, Cu base alloy, amorphous alloy, wetting, interface

液 / 固界面间的润湿行为及其界面上所发生的相互作用是材料制备和加工过程中一种常见的物理化学现象, 在很大程度上决定了材料制备的可能性和材料的使用

性能<sup>[1-4]</sup>. 迄今为止, 有关金属熔体在固相金属上的润湿性及其液 / 固界面的研究中, 其固相基底主要是常规的晶体材料. 块状非晶合金是近年来发展起来的新型材料, 国内外关于块体非晶的制备方法、力学性能、热稳定性及其相关领域开展了大量的研究工作<sup>[5]</sup>. 非晶合金的结构特点是原子排列短程有序, 长程无序, 无晶界存在, 不具有原子的周期排列, 是一种亚稳材料<sup>[6]</sup>. 由于非晶合金结构上的特异性必将导致金属熔体在非晶固相基体的润湿行为和界面特性不同于相同成分的晶态材料, 但是金属熔

\* 国家自然科学基金项目 50471077 和 50395100, 国家科技部基金项目 2005DFA50860 以及中国科学院基金项目 KGCX2-SW-214 资助

收到初稿日期: 2005-08-24, 收到修改稿日期: 2005-10-26

作者简介: 马广才, 女, 1980 年生, 硕士生

体在非晶表面的润湿行为的研究尚少见报道,因此,从科学和实用的角度出发,研究液态金属与非晶体合金的润湿行为是非常必要的.

本文研究了 In-Sn 共晶合金熔体在非晶和晶态  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金基片上的润湿行为,并初步分析了 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  的界面特性.

## 1 实验方法

在 Ar 气保护下利用感应熔炼获得共晶成分的 In-Sn 合金,差热分析 (DSC) 测定其熔点为 393 K; Ar 气保护下利用电弧熔炼获得  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金. 所有元素的纯度均高于 99.5%. 利用 Cu 模浇注获得  $100\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  的  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶合金片,利用金刚石切片锯切成  $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 2\text{ mm}$  试样, DSC 分析测得  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  玻璃转变温度大约为 700 K. 将  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶基片在真空度为  $2\times 10^{-3}$  Pa 的真空炉中加热至 873 K,保温 1 h 后,随炉冷却获得晶态  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  基片. 润湿实验前所有基片均进行研磨、抛光并用超声波清洗.

座滴法研究 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  润湿性,主要过程如下:将熔炼后 In-Sn 合金切成小块使其质量约为 100 mg,放置在  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  基片的中央,然后放入润湿设备中,用水平仪调节实验基片至严格的水平,加热至 573 K 分别保温 3, 6, 12 h 和 473 K 保温 72 h. 通过计算机连续记录下润湿过程中 In-Sn 合金润湿形貌变化过程,并运用软件进行润湿角的测量. 所有实验的真空度为  $2\times 10^{-3}$  Pa,加热速率为 20 K/min. 利用 X 射线衍射 (XRD) 对实验后基片及润湿样品的剖面进行结构分析,利用扫描电镜 (SEM) 和电子探针 (EPMA) 对 573 K 保温 3 h 样品进行形貌和界面成分分析.

## 2 实验结果与讨论

In-Sn 合金的熔点和  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶合金的玻璃转变温度直接关系到实验所选择的温度. DSC 分析 In-Sn 合金熔点为 393 K,  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  玻璃转变温度大约为 700 K,在此基础上分别选择了 473 和 573 K 两个温度进行润湿性研究.

图 1 中谱 a 为非晶  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  样品的 XRD 图,是典型的非晶衍射峰;谱 b 是润湿实验后基片底部的 XRD 衍射图;谱 c 是非晶  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金在 873 K 保温 1 h 后的 XRD 图,大量明锐衍射峰出现说明处理后的  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金已成为晶态合金. 图 2 是 573 K 下 In-Sn 合金熔体在非晶和晶态  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金基片上润湿角与时间的关系曲线. 可见,随着时间的延长,开始时 In-Sn 合金熔体与非晶和晶态  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  基片间的润湿角都迅速减小,所不同的是 In-Sn 合金熔体在非晶基片上的铺展速率比在晶态基片上的更快. In-Sn 合金 / 非晶基片的平

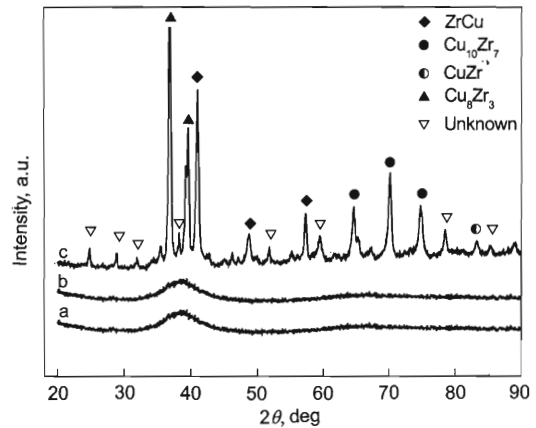


图 1  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金基片的 X 射线衍射谱

Fig.1 XRD patterns of  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  substrates at different states (pattern a: as-cast amorphous alloy, pattern b: the bottom of substrate after wetting at 573 K, pattern c: after annealing at 873 K for 1 h, fully crystallized)

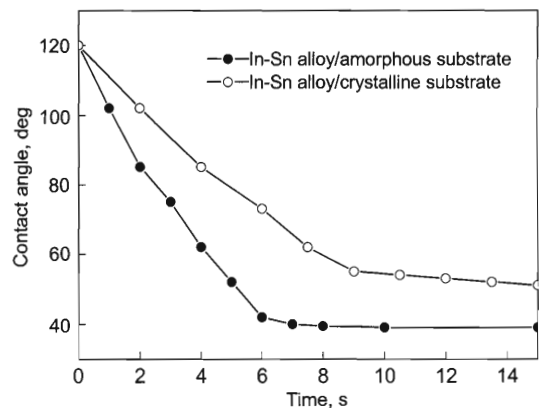


图 2 573 K 时 In-Sn 合金熔体与  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金间的润湿接触角与时间的关系

Fig.2 Variation curves of contact angles with time at 573 K for molten In-Sn on  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  substrates

衡接触角是  $39^\circ$ , 小于 In-Sn 合金 / 晶化基片的平衡接触角 ( $51^\circ$ ). 可见, In-Sn 合金熔体与非晶合金间的润湿性要优于 In-Sn 合金熔体与晶化合金的润湿性.

材料表面的润湿程度通常用润湿角  $\theta$  来度量,它与表面能、界面能满足如下 Young's 方程:

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

式中,  $\gamma_{\text{sv}}$  和  $\gamma_{\text{lv}}$  分别代表固体表面能和液体表面能,  $\gamma_{\text{sl}}$  为液 / 固界面能.  $\gamma_{\text{lv}}$  主要是由熔体的性质决定,可以看作是定值. 固体的表面能  $\gamma_{\text{sv}}$  由材料的结构决定,非晶是具有亚稳结构的材料,原子的活性很高与晶态相比具有较高的表面能量,即  $(\gamma_{\text{sv}})_{\text{a}} > (\gamma_{\text{sv}})_{\text{c}}$ . 同时,也正是非晶原子高活性特点使得阻碍熔体在固体表面上的铺展的  $\gamma_{\text{sl}}$  更小,即  $(\gamma_{\text{sl}})_{\text{a}} < (\gamma_{\text{sl}})_{\text{c}}$ . 因此由式 (1) 可知  $(\cos \theta_{\text{eq}})_{\text{a}}$

更大,即合金熔体在非晶基片上的平衡润湿角比在晶态基片上的平衡润湿角更小,或者说润湿性更好.

图 3 为 573 K 下 In-Sn 合金熔体在非晶和晶态合金  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  基片上保温 3 h 的界面 SEM 形貌. 由图可知, In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  是反应型润湿过程,具有一定的反应扩散层, In-Sn 合金中白色基体是 Sn 含量较高的  $\gamma$  相,灰色相区是反应扩散区. 利用 EPMA 分析了 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  界面区域合金原子的扩散情况,如图 4 所示. 可以看出 Sn 的含量随着逐渐靠近界面而越来越高,这是因为 Sn 的原子半径小并且活性较高,很容易向界面富集,而 Sn 原子在合金熔体/非晶基片界面附近的“堆积”量要高于其在合金熔体/晶化基片界面附近的“堆积”量. 界面处可以形成了多种复杂、亚稳结构的中间化合物,混合焓越低越易形成化合物. Sn-Cu (-2 kJ/mol), Sn-Zr (-45 kJ/mol) 和 Cu-Zr (-29 kJ/mol) 都具有较低的混合焓,因此在界面扩散区易形成化合物. 利用机械方法把润湿的 In-Sn 合金去除后对界面进行 XRD 物相分析(图 5),确有晶态相和中间化合物生成. EPMA 表明 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶的反应层约为  $3\ \mu\text{m}$ ,少于 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  晶态的反应层 ( $6.5\ \mu\text{m}$ ). 可以从两个方面解释熔体

与非晶合金间的反应层少于熔体对晶态合金间的界面反应层:一是在非晶中没有晶界、相界,熔体中活性原子的扩散激活能势必会增加;二是在非晶中相对均一的结构,使得

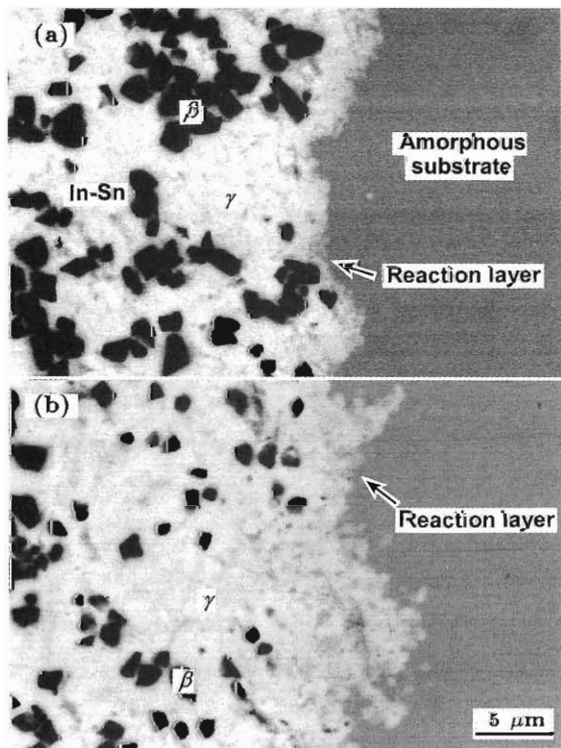


图 3 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  润湿样品剖面的扫描电镜形貌图  
 Fig.3 SEM cross-sectional micrographs after wetting experiment at 573 K for 3 h  
 (a) In-Sn/amorphous  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  interface  
 (b) In-Sn/crystalline  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  interface

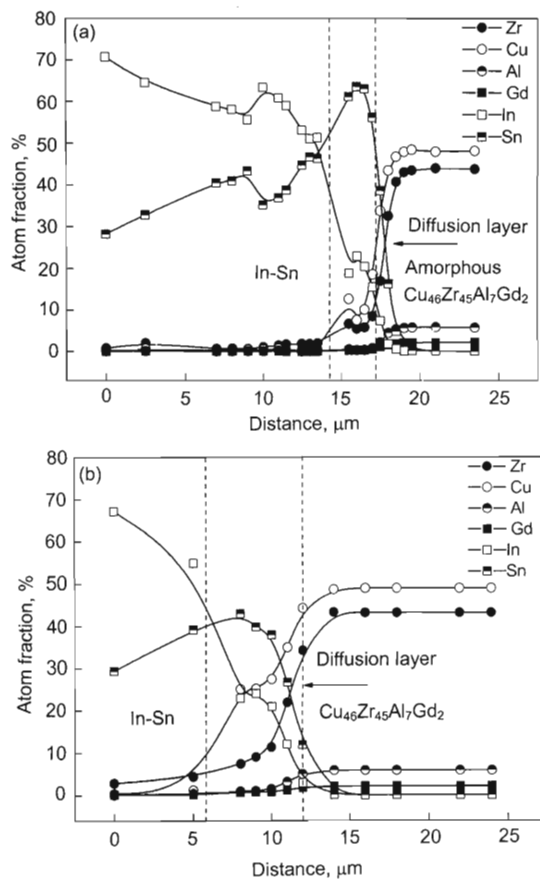


图 4 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  润湿样品剖面的电子探针分析  
 Fig.4 Cross sectional EPMA of In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  annealed at 573 K  
 (a) near In-Sn/amorphous  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  interface  
 (b) near In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  (pre-annealed at 873 K) interface

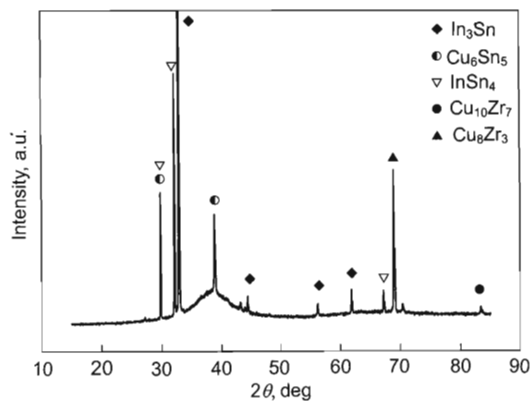


图 5 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶合金界面的 X 射线衍射谱  
 Fig.5 X-ray diffraction pattern of In-Sn/amorphous  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  interface

新相的形核比较困难且具有较长的潜伏期, Sn 原子扩散难度增加.

为了研究 In-Sn 合金与  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶基片的界面特点, 对加热至 573 K 分别保温 6, 12 h 和 473 K 保温 72 h 的样品进行界面 XRD 分析, 如图 6 所示. 对比 In-Sn 合金的衍射图谱 (谱 a), 可以看出界面处 (谱 b, c, d) 的衍射峰中除去 In-Sn 合金的衍射峰外还有标着 “ $\nabla$ ” 的衍射峰, 它们随着时间的延长或温度的升高而变强. 值得注意的是, 在 873 K, 1 h 处理后的晶态  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  合金的 XRD (图 1 谱 c) 中也有类似的衍射峰出现, 说明 In-Sn 合金熔体在与非晶  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  反应扩散的过程中, 伴随着晶化反应的发生. 但是, 对 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶基片的底部进行 XRD 分析后 (图 1 谱 b) 发现其仍为典型的非晶衍射峰, 表明其反应扩散过程中的晶化反应只发生在界面

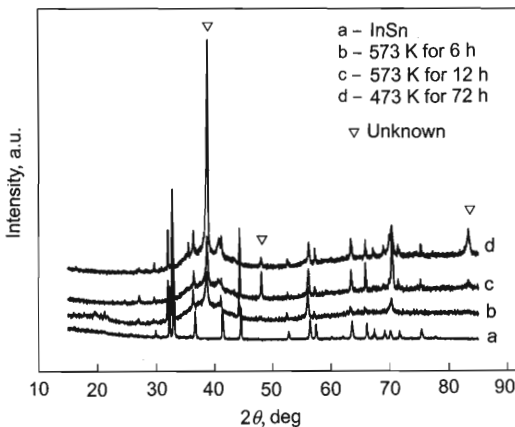


图 6 不同条件下的 In-Sn/ $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  非晶合金界面的 X 射线衍射谱

Fig.6 X-ray diffraction patterns of In-Sn/amorphous  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  interfaces under different heat-treatments

附近的反应扩散区.

根据上面的实验, 对非晶中的扩散方式作了进一步的推测. 尽管非晶中没有晶界、相界, 低于玻璃转变点的扩散不是只局限于原子与原子、原子与空位之间的互换. 液体中的活性原子 (如 Sn) 和非晶中的活性原子 (如 Cu) 相互反应的过程中改变了非晶的亚稳结构, 剩余的原子由于处于更不稳定状态, 极容易发生重组而出现晶化反应, 晶化反应中相的形成必然导致相界、晶界的产生, 熔体的活性原子 (如 Sn) 就会沿着晶界、相界扩散, 继而接触到新的非晶界面层, 周而复始继续进一步的扩散. 即: 熔体 / 非晶界面的润湿反应引起反应扩散区上非晶合金的晶化, 同时晶化又促进了扩散, 熔体在非晶中的扩散伴随着晶化反应的发生.

### 3 结论

In-Sn 合金熔体与非晶  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  基片润湿的平衡接触角小于合金熔体与晶化基片润湿的平衡接触角; In-Sn 合金熔体在非晶基片上的反应扩散宽度小于合金熔体在晶化基片上的反应扩散宽度; In-Sn 合金熔体与非晶  $\text{Cu}_{46}\text{Zr}_{45}\text{Al}_7\text{Gd}_2$  的润湿过程是: 熔体 / 非晶界面的润湿反应引起反应扩散区上非晶合金的晶化, 同时晶化又促进了扩散, 熔体在非晶中的扩散伴随着晶化反应的发生.

### 参考文献

- [1] Wang X H, Conrad H. *Metall Mater Trans*, 1995; 26A: 459
- [2] Xu Q G, Zhang H F, Ding B Z, Hu Z Q. *J Mater Sci Technol*, 2002; 18: 512
- [3] Naidich Y V. *Prog Surf Membr Sci*, 1981; 14: 353
- [4] Eustathopoulos M. *Acta Mater*, 1998; 46: 2319
- [5] Wang W H, Dong C, Shek C H. *Mater Sci Eng*, 2004; R44: 45
- [6] Inoue A, Takeuchi A. *Mater Trans*, 2002; 43: 1892