

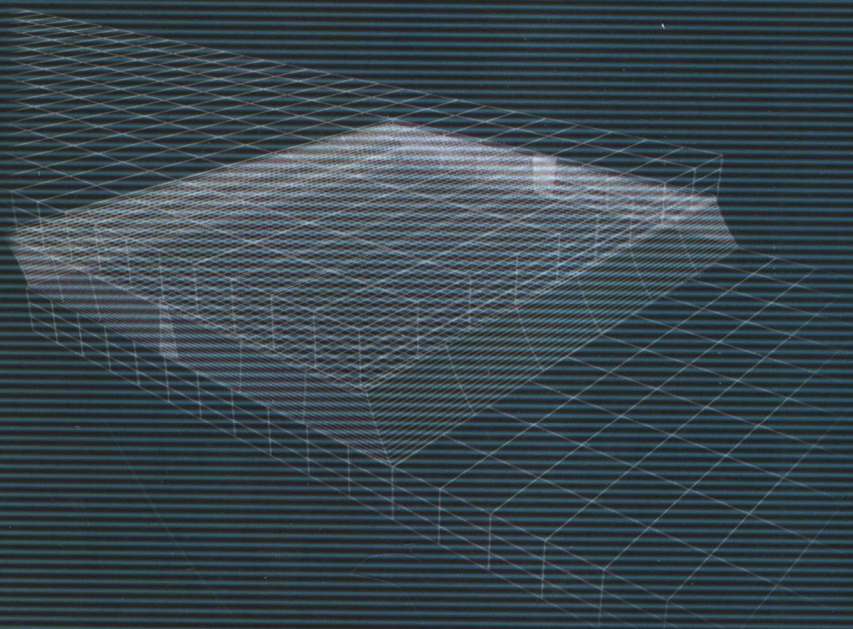
材料科学与工程



国防科工委『十五』规划教材

材料连接过程中的界面行为

● 方洪渊 冯吉才 编著



哈尔滨工业大学出版社

北京航空航天大学出版社

北京理工大学出版社

西北工业大学出版社

哈尔滨工程大学出版社

TB30
F208



国防科工委“十五”规划教材·材料科学与工程

材料连接过程中的界面行为

方洪渊 冯吉才 编著

哈尔滨工业大学出版社

北京航空航天大学出版社 北京理工大学出版社

西北工业大学出版社 哈尔滨工程大学出版社

内容简介

本书是国防科工委“十五”规划重点教材。本书以材料连接过程中的界面行为为切入点来阐述连接接头形成的物理本质。本书主要结合钎焊和扩散连接过程,重点论述材料连接过程中的固相与固相和固相与液相之间的相互作用问题,分析讨论接头形成过程所涉及到的溶解、扩散、氧化膜去除、界面反应及反应路径等与界面行为相关的问题。

本书可作为材料加工工程学科的硕士研究生的主要专业课教材,还可作为焊接技术与工程专业本科生和材料成形及控制工程专业研修焊接方向的本科生的教学参考书,也可供从事材料连接工作的研究人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料连接过程中的界面行为/方洪渊,冯吉才编著.

—哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2005.9

ISBN 7-5603-2193-3

I. 材… II. ①方… ②冯… III. 工程材料-连接
技术-教材 IV. TB30

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 077370 号

材料连接过程中的界面行为

编著者 方洪渊 冯吉才
责任编辑 孙杰
出版发行 哈尔滨工业大学出版社出版发行
社址 哈尔滨市南岗区复华四道街10号 (150006)
传真 0451-86414749
印刷 哈尔滨工业大学印刷厂印刷
开本 787×960 1/16 印张 16.5 字数 357千字
版次 2005年9月第1版 2005年9月第1次印刷
书号 ISBN 7-5603-2193-3/TB·58
印数 1~3 000
定价 28.00元



总 序

国防科技工业是国家战略性产业,是国防现代化的重要工业和技术基础,也是国民经济发展和科学技术现代化的重要推动力量。半个多世纪以来,在党中央、国务院的正确领导和亲切关怀下,国防科技工业广大干部职工在知识的传承、科技的攀登与时代的洗礼中,取得了举世瞩目的辉煌成就。研制、生产了大量武器装备,满足了我军由单一陆军,发展成为包括空军、海军、第二炮兵和其它技术兵种在内的合成军队的需要,特别是在尖端技术方面,成功地掌握了原子弹、氢弹、洲际导弹、人造卫星和核潜艇技术,使我军拥有了一批克敌制胜的高技术武器装备,使我国成为世界上少数几个独立掌握核技术和外层空间技术的国家之一。国防科技工业沿着独立自主、自力更生的发展道路,建立了专业门类基本齐全,科研、试验、生产手段基本配套的国防科技工业体系,奠定了进行国防现代化建设最重要的物质基础;掌握了大量新技术、新工艺,研制了许多新设备、新材料,以“两弹一星”、“神舟”号载人航天为代表的国防尖端技术,大大提高了国家的科技水平和竞争力,使中国在世界高科技领域占有了一席之地。十一届三中全会以来,伴随着改革开放的伟大实践,国防科技工业适时地实行战略转移,大量军工技术转向民用,为发展国民经济作出了重要贡献。

国防科技工业是知识密集型产业,国防科技工业发展中的一切问题归根到底都是人才问题。50多年来,国防科技工业培养和造就了一支以“两弹一星”元勋为代表的优秀的科技人才队伍,他们具有强烈的爱国主义思想和艰苦奋斗、无私奉献的精神,勇挑重担,敢于攻关,为攀登国防科技高峰进行了创造性劳动,成为推动我国科技进步的重要力量。面向新世纪的机遇与挑战,高等院校在培养国防科技人才,生产和传播国防科技

新知识、新思想,攻克国防基础科研和高技术研究难题当中,具有不可替代的作用。国防科工委高度重视,积极探索,锐意改革,大力推进国防科技教育特别是高等教育事业的发展。

高等院校国防特色专业教材及专著是国防科技人才培养当中重要的知识载体和教学工具,但受种种客观因素的影响,现有的教材与专著整体上已落后于当今国防科技的发展水平,不适应国防现代化的形势要求,对国防科技高层次人才的培养造成了相当不利的影响。为尽快改变这种状况,建立起质量上乘、品种齐全、特点突出、适应当代国防科技发展的国防特色专业教材体系,国防科工委全额资助编写、出版 200 种国防特色专业重点教材和专著。为保证教材及专著的质量,在广泛动员全国相关专业领域的专家学者竞投编著工作的基础上,以陈懋章、王泽山、陈一坚院士为代表的 100 多位专家、学者,对经各单位精选的近 550 种教材和专著进行了严格的评审,评选出近 200 种教材和学术专著,覆盖航空宇航科学与技术、控制科学与工程、仪器科学与工程、信息与通信技术、电子科学与技术、力学、材料科学与工程、机械工程、电气工程、兵器科学与技术、船舶与海洋工程、动力机械及工程热物理、光学工程、化学工程与技术、核科学与技术等学科领域。一批长期从事国防特色学科教学和科研工作的两院院士、资深专家和一线教师成为编著者,他们分别来自清华大学、北京航空航天大学、北京理工大学、华北工学院、沈阳航空工业学院、哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、上海交通大学、南京航空航天大学、南京理工大学、苏州大学、华东船舶工业学院、东华理工学院、电子科技大学、西南交通大学、西北工业大学、西安交通大学等,具有较为广泛的代表性。在全面振兴国防科技工业的伟大事业中,国防特色专业重点教材和专著的出版,将为国防科技创新人才的培养起到积极的促进作用。

党的十六大提出,进入二十一世纪,我国进入了全面建设小康社会、加快推进社会主义现代化的新的发展阶段。全面建设小康社会的宏伟目标,对国防科技工业发展提出了新的更高的要求。推动经济与社会发展,



提升国防实力,需要造就宏大的人才队伍,而教育是奠基的柱石。全面振兴国防科技工业必须始终把发展作为第一要务,落实科教兴国和人才强国战略,推动国防科技工业走新型工业化道路,加快国防科技工业科技创新步伐。国防科技工业为有志青年展示才华,实现志向,提供了缤纷的舞台,希望广大青年学子刻苦学习科学文化知识,树立正确的世界观、人生观、价值观,努力担当起振兴国防科技工业、振兴中华的历史重任,创造出无愧于祖国和人民的业绩。祖国的未来无限美好,国防科技工业的明天将再创辉煌。

张华祝



前 言

连接技术作为重要的制造手段,在国民经济建设中起着越来越重要的作用。新型材料的不断开发和新型连接技术的不断涌现,使得人们在分析连接原理和提高连接质量方面,需要具备更加广博和雄厚的科学知识,需要多视角、全面地考察连接过程中产生的各种现象的物理本质。在材料连接的过程中,无论采用何种连接方法,连接接头的形成都要涉及构件原始界面消失和新界面形成的问题,因此,从接头界面的特征和变化行为的角度来考察连接过程,分析接头形成过程的物理本质就具有重要的意义。

作为材料加工工程学科硕士研究生的主要专业课教材,本书以材料连接过程中的界面行为为切入点来阐述连接接头形成的物理本质。考虑到学生在本科阶段的学习过程中对熔化焊接接头的形成过程有了比较系统全面的了解,因此,在本书中,主要结合钎焊和扩散连接过程,重点论述材料连接过程中的固相与固相和固相与液相之间的相互作用问题,分析讨论接头形成过程所涉及的溶解、扩散、氧化膜去除、界面反应及反应路径等与界面行为相关的问题。

全书主要分为固-液相界面行为和固-固相界面行为两个部分。第一章介绍钎焊接头的形成过程,重点讨论固-液相之间的润湿、铺展和毛细填缝等过程,并对影响液态钎料润湿行为的因素、界面张力的计算及测定等问题加以介绍。第二章重点讨论液态钎料与固态母材之间的相互作用问题,论述溶解和扩散行为对接头形成的重要意义以及接头形成后所具有的金属学形态特征。第三章讨论金属表面氧化膜去除的问题,论述各种方式去除氧化膜的机制及其对接头形成的重要性。第四章讨论钎焊接头所具有的性能特征以及提高接头性能的措施。第五章介绍扩散连接的基本原理,可以看做是以后各章的基础和引论。第六、七、八章分别介



绍耐热合金、钛及钛铝金属间化合物和陶瓷与金属的扩散连接问题,并结合各种材料的扩散连接过程介绍其界面反应行为以及扩散路径等。

本书绪论及固-液相部分(第一章至第四章)由哈尔滨工业大学方洪渊教授编写,固-固相部分(第五章至第八章)由哈尔滨工业大学冯吉才教授编写。全书由哈尔滨工业大学钱乙余教授和北京科技大学黄继华教授审阅。在编写过程中,哈尔滨工业大学杨建国博士和何鹏博士对全书进行了认真校阅,书中参考了大量的文献资料,在此一并表示感谢。

本书可作为高等学校材料加工工程学科硕士研究生的教材,同时也可供从事材料连接工作的研究人员和工程技术人员参考。

由于作者的专业知识和水平所限,无疑本书仍将存在种种不足之处,如蒙读者指正,我们将不胜感激。

作者

2005年8月于哈工大

目 录

绪 论	(1)
0.1 材料连接的方法及其基本特征	(1)
0.2 焊接技术的历史与发展	(3)
0.3 研究材料连接过程中界面行为的必要性	(4)
第一章 钎焊接头的形成过程	(5)
1.1 钎料的润湿与铺展过程	(5)
1.2 钎料的毛细填缝过程	(10)
1.3 影响钎料润湿性的因素	(23)
1.4 钎料润湿性的评定	(35)
第二章 钎料与母材间的相互作用	(51)
2.1 母材向液态钎料中的溶解	(51)
2.2 钎料与母材之间的扩散	(64)
2.3 钎焊接头的金属学形态	(77)
第三章 钎焊过程中材料表面氧化膜的去除	(86)
3.1 金属表面的氧化膜及其去除	(86)
3.2 硬钎剂钎焊时母材表面氧化膜的去除	(87)
3.3 软钎剂钎焊时母材表面氧化膜的去除	(88)
3.4 铝及铝合金钎焊时的去膜机制	(92)
3.5 无钎剂钎焊过程中母材表面氧化膜的去除	(98)
第四章 钎焊接头的性能与接头设计	(104)
4.1 钎缝的性能	(104)
4.2 钎焊接头的强度	(107)
4.3 钎接头的设计	(117)
第五章 扩散连接基础理论	(125)
5.1 材料的扩散连接性	(125)
5.2 扩散连接原理	(133)
5.3 扩散连接接头形式及材料的表面处理	(140)
5.4 液相扩散连接	(145)
5.5 扩散连接接头的热应力	(150)
第六章 镍基高温合金的扩散连接	(161)
6.1 镍基高温合金的特点	(161)



6.2	高温合金的直接扩散连接	(165)
6.3	加中间层的扩散连接	(167)
6.4	定向凝固和单晶高温合金的连接	(171)
6.5	镍基高温合金扩散连接实例	(174)
第七章	钛及钛铝金属间化合物的连接	(176)
7.1	钛合金的超塑成形扩散连接	(176)
7.2	TiAl 金属间化合物的分类及特点	(180)
7.3	Ti ₃ Al 金属间化合物的连接	(182)
7.4	TiAl 金属间化合物的连接	(184)
第八章	陶瓷与金属的扩散连接	(201)
8.1	陶瓷与金属连接的基础问题	(201)
8.2	Al ₂ O ₃ 与金属的扩散连接	(216)
8.3	Si ₃ N ₄ 与金属的扩散连接	(220)
8.4	SiC 与金属的扩散连接	(226)
参考文献	(250)

绪 论

从原始社会以来,人类经历了石器时代、青铜器时代、铁器时代和现代钢铁时代。如今,我们已经跨进按照人们的需要设计新材料、合成新材料的时代。在人类社会发展的文明史中,材料起着划时代的里程碑作用。它代表了社会生产力和科学技术发展的水平。

目前,新材料种类正以每年 5% 的速度增长。化学元素周期表中已有 90 多种元素参与材料的构成,并且已在各个工业领域中得到了应用。另外,还有成百万计的化合物有成为新材料的可能。这些新材料极大地促进了科学技术的发展,满足了机械、电子、信息、航天等各领域的需求。

连接科学与技术作为材料加工技术的重要组成部分,是将材料转换为可以使用的零部件和结构的必要手段,能够使人们对产品多样性的需求得以满足。连接科学与技术的水平同样反映着人类社会进步的程度,它在人类社会的经济发展和科学技术进步过程中起着越来越重要的作用。

0.1 材料连接的方法及其基本特征

连接技术从早期的捆绑、镶嵌,到目前常用的焊接、铆接、粘接等方法,已经出现了多种材料连接方法。在连接过程中涉及的能量类型包括光能、电能、声能、化学能和机械能等;从结合性质来看,则涉及机械结合、化学结合和材质结合(见图 0.1)。在各类连接方法中,焊接方法以其过程最复杂、发展最迅速、应用最广泛的特点而处于绝对主导地位。

焊接技术是指将两种或两种以上的(同种或异种)材料通过原子或分子之间的结合和扩散造成永久性连接的工艺过程。通过焊接,被连接的材料不仅在宏观上建立了永久性的联系,而且在微观上建立了组织之间的内在联系。这是焊接技术不同于机械连接(如铆接)和粘接的关键之所在。焊接技术作为材料连接技术的主体内容,一般认为它应涵盖钎焊连接、熔化焊接和固相焊接几部分。从被连接材料的相形态来看,钎焊连接以在连接过程中被连接材料维持为固态,而填充材料为液态为基本特征;熔化焊接以被连接材料和填充材料在连接过程中的熔化和凝固为基本特征;固相焊接则以被连接材料和填充材料在连接过程中始终维持固态为基本特征。而不同的连接方法,其结合机理也不相同。

我们以搭接接头的连接为例,来看一看三类焊接技术的特点和差异(见图 0.2)。

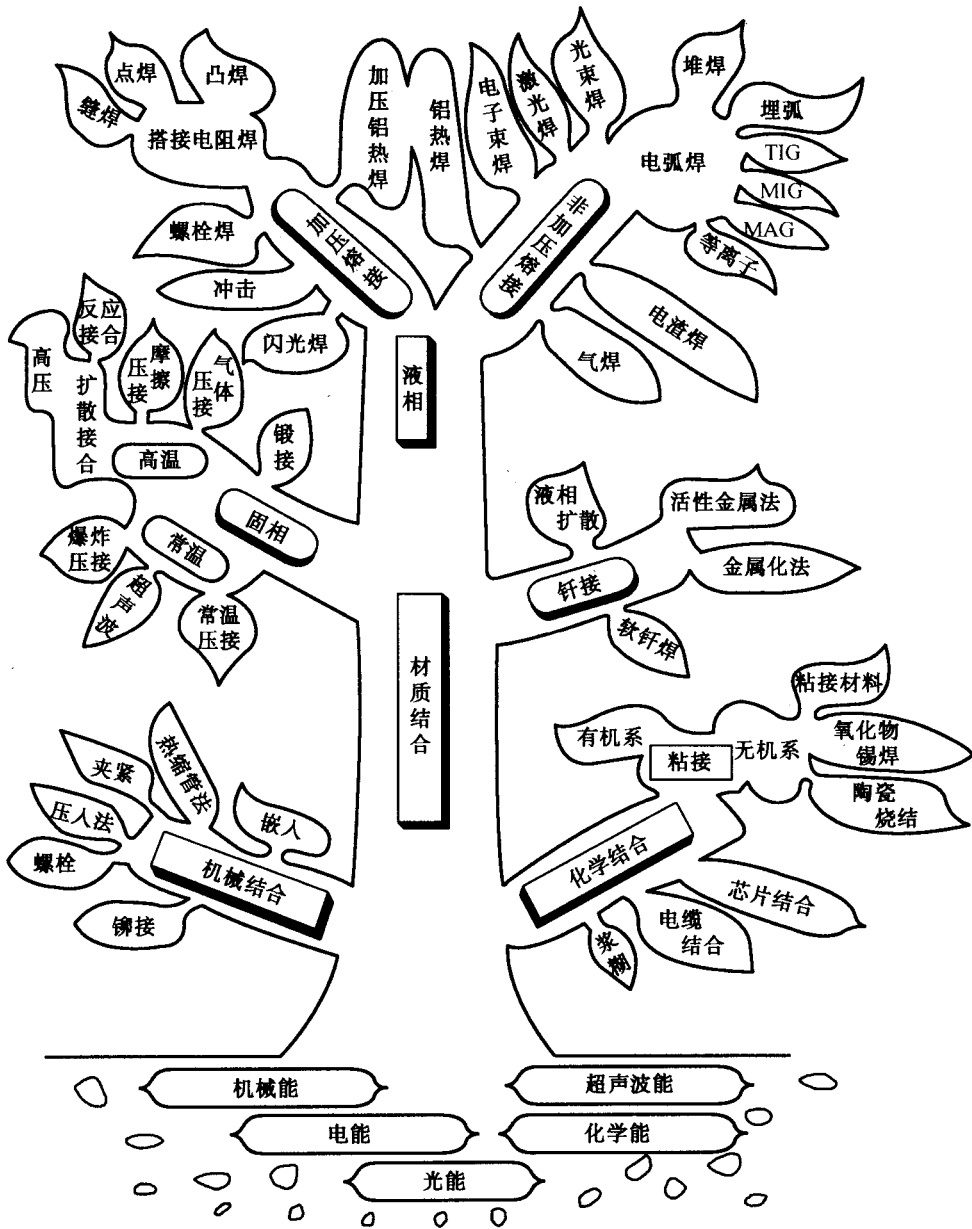


图 0.1 材料连接方法的分类

在制造熔焊接头时,可以加入(也可不加入)填充金属,利用外加热源将被焊金属(一般称为母材)和填充金属(一般为焊条或焊丝)一起加热熔化,冷却后即可形成一具有明显冶金特征



图 0.2 三类焊接方法的对比

的不可拆卸的连接接头。在制造固相焊接接头时,一般不需加入(也可以加入)填充金属,在外加压力的作用下使母材的被连接面紧密接触,并且在外加热源的作用下,使母材原子相互扩散或发生明显的塑性变形,冷却后同样可形成一具有明显冶金特征的不可拆卸的连接接头。当采用钎焊方法进行材料连接时,一般情况下都需要加入填充金属(一般称为钎料),利用外热源使填充金属熔化,但要使母材仍保持为固态,待熔化的钎料自动流入被连接工件的间隙并冷却凝固后,就可以形成同样具有冶金特征,并且在一定程度上又可以拆卸的连接接头。表 0.1 列出了三类焊接方法的特征对比,这种对比是针对最普通和最常见情况而言的。当然,由于材料连接技术的不断发展和进步,在每一类方法中都可能出现一些例外的情况。

表 0.1 三类焊接技术特征的对比

方法	母材受热	填充材料	热源	压力	接头可拆卸性	结合特征
钎焊连接	不熔化	有	外加	无	部分可拆卸	冶金结合
熔化焊接	熔化	有或无	外加	无	不可拆卸	冶金结合
固相焊接	不熔化	无或有	外加	有	不可拆卸	冶金结合

0.2 焊接技术的历史与发展

连接技术是伴随着材料的应用而产生的。在人类还只能使用天然材料时,就产生了捆绑、镶嵌、缝纫等连接技术。当人类可以制造材料后,现代意义上的连接技术就开始萌生了。

钎焊作为焊接技术的三大组成部分之一,具有悠久的历史,它是人类最早使用的材料连接方法之一。早在青铜器时代就已经出现了采用钎焊进行连接的物品。汉代班固所撰《汉书》中云:“胡桐泪盲似眼泪也,可以汗金银也,今工匠皆用之。”这是我国最早见于文献记载的有关钎焊连接的论述。在明代宋应星所著《天工开物》中,有“中华小钎用白铜末,大钎则竭力挥锤而强合之,历岁弥久,终不可坚”的记载。所谓“小钎”,就是现在所说的钎焊,而“大钎”则是指属于固相连接范畴的锻焊。明代方以智所撰《物理小识》中有云:“焊药以硼砂合铜为之,若以胡桐汁合银,坚如石。今玉石刀柄之类焊药,加银一分其中,则永不脱。试以圆盆口点焊药于其一隅,其药自走,周而环之,亦一奇也。”这一记述明确指出了铜钎焊应以硼砂为钎剂而银钎焊则可以胡桐树脂为钎剂,并且对钎料的填缝行为做了非常精彩的描述。

尽管钎焊技术出现很早,但其发展却是很缓慢的。在进入 20 世纪之前,它还仅仅是手工作坊里面的一种技艺。20 世纪 30 年代之后,随着冶金和化工等工业技术的不断进步,钎焊技



术才获得长足的发展并逐渐成为独立的工业生产技术,随着许多新的钎焊方法的出现,其应用也越来越广泛。

电弧的发现为材料连接技术带来了革命性的发展和进步,电弧作为一种可以使钢铁等高熔点材料熔化的能量高度集中的热源,使得金属材料的熔化焊接成为可能。在 19 世纪末,熔化电极的和非熔化电极的,直接作用电弧的和间接作用电弧的,手工的、半自动的和自动的,无保护的和保护气氛中的电弧焊都已被提出并获得实施。同一时期,气焊以及接触电焊(电阻焊)的基本形式——点焊和滚焊也获得了研究和发展。随着冶金、化工、电工、电子等技术的不断发展和进步,以电弧焊为代表的熔化焊接技术成为材料连接领域中处于主导地位的连接方法。随着自动控制、计算机、激光等新技术的发展,使得熔化焊接技术日新月异并日臻完善。

固相连接技术的出现同样具有悠久的历史。但作为现代焊接技术的重要组成部分这一意义上的固相焊接,则还是近一个世纪以来的产物。固相连接中最典型的方法当属扩散焊,扩散焊方法出现于上个世纪中叶,由于其生产时间长、成本高、设备的一次性投资较大及连接工件尺寸受限等因素的影响,这种方法在早期并未受到重视。近年来随着材料科学的发展,陶瓷、金属间化合物、非晶态材料及单晶合金等新材料不断涌现,这些新材料用传统的熔焊方法很难实现可靠连接,作为固相连接方法之一的扩散连接技术,成为连接领域新的研究热点,并广泛应用于航空、航天、仪表及电子等工业领域,并逐步扩展到机械、化工及汽车制造等行业。

0.3 研究材料连接过程中界面行为的必要性

材料连接的方法种类繁多,相互之间的交叉和渗透以及新型能源的产生使得新的连接方法不断涌现。不同的连接方法,其连接接头的形成机制是不同的。分析连接接头的形成机制,阐明连接接头的形成原理,是提高连接质量的基本前提。作为焊接概念下的接头形成过程,都是使材料被连接部位原有的固体表面消失或为新的固-固相界面取代的过程。分析界面在连接过程中的行为,则是探求连接接头形成的物理本质的有效途径。

在材料连接过程中,会涉及固-固、固-液、固-气、液-液和液-气相界面,这些相界面的产生、发展、转化和消失遵循着自然界的基本物理规律,因而也反映着接头形成过程的物理本质。从界面行为这一视角出发,来阐明连接接头形成的原理,是本课程的基本目的和要求。

在钎焊连接、熔化焊接和固相连接三类方法中,熔化焊接较多地涉及液-液相之间的相互作用,其内容更接近于冶金学的范畴,对此,本课程将不予讨论。本课程将以钎焊连接为背景,重点讨论固-液相之间的相互作用及其界面行为,以扩散焊为背景,讨论固-固相之间的相互作用及其界面行为,并对其它相界面之间的行为也加以适当分析。

第一章 钎焊接头的形成过程

钎接头是在一定的条件下,液态钎料自行流入固态母材之间的间隙,并依靠毛细作用力保持在间隙内,经冷却后,钎料凝固而形成的。因此,在钎焊接头的形成过程中必然要涉及钎料在母材上的润湿与铺展问题,钎料的流动及毛细填缝过程等。在这些过程中,母材与钎料之间的界面(固-液相界面)行为起着重要的作用。

1.1 钎料的润湿与铺展过程

一、固体金属的表面结构

固体纯金属的表面结构如图 1.1 所示,最外层表面有一层 0.2~0.3 nm 的气体吸附层。随着金属性质的不同,吸附气体的种类和厚度有一定差别,一般主要吸附的是水蒸气、氧、二氧化碳和硫化氢等气体。

在气体吸附层之下有一层 3~4 nm 厚的氧化膜层,一般情况下这一层并不是单纯的氧化物,而常常是由氧化物的水合物、氢氧化物和碱式碳酸盐等成分组成。有的呈低结晶态,这种形态的膜结构比较致密,能保护基底金属免于进一步的氧化,如 γ - Al_2O_3 、 Cu_2O (红色)等;有的则较为疏松多孔,如 Fe_2O_3 、 CuO 等。在氧化膜层之下是一层厚度约为 1~10 μm 的变形层,这一层是由于金属在成形加工(如压力加工)时所形成的晶粒变形的结构。在氧化膜层与变形层主体之间还有薄薄的 1~2 μm 厚的微晶组织。

对于合金表面来说,其表面结构要复杂得多。通常表面能较低的亲氧的组元在固态情况下也会扩散并富集于表面,形成复杂多元组成的表面膜。随着存储期的延长,这层膜还会进一步增厚。

在实际钎焊过程中,所涉及的母材表面都会有一层前述的表面结构。为使钎焊过程得以顺利进行,要根据膜的基本性质,采用还原性酸(如 HCl 、 HF 、稀硫酸、有机酸)、氧化性酸(如 HNO_3)或碱(如 NaOH 、 KOH)等来去除。经过酸洗或碱洗的表面仍不是理想表面或清洁表面,它在钎焊

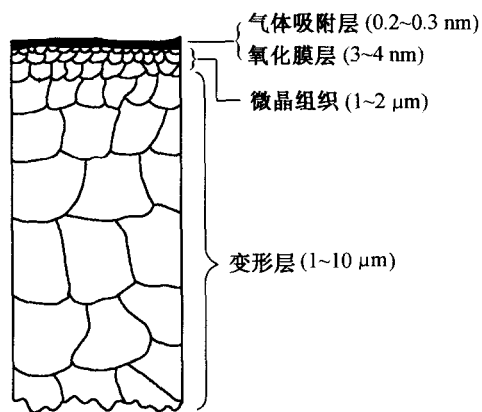


图 1.1 固体纯金属的表面结构



前还可能氧化,并形成一层较薄的氧化膜。钎焊过程通常就是在这样的表面上进行的。

二、润湿的分类

从热力学的角度来看,所谓润湿,是指液体与固体接触后造成体系(固体+液体)自由能降低的过程。润湿大体上可分为三类,即附着润湿、浸渍润湿和铺展润湿。

1. 附着润湿

附着润湿是指固体与液体接触后,将液气相界面和固气相界面变为固液相界面的过程(见图 1.2)。在此过程中系统的表面自由能将发生变化,设固-气、液-气和固-液三相界面的比表面自由能分别为 σ_{sg} 、 σ_{lg} 和 σ_{sl} ,则上述过程的自由能变化为

$$\Delta G_a = \sigma_{sl} - (\sigma_{sg} + \sigma_{lg}) \quad (1.1)$$

这一过程的逆过程将需要外界对体系做功 W_a ,即

$$W_a = -\Delta G_a = \sigma_{lg} + \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (1.2)$$

W_a 称为附着功,它表征固液相界面的结合程度。附着功越大,附着润湿越强。

对于钎焊过程来说,如果钎料是预先放置在钎缝间隙中的,在钎料熔化并润湿母材时,情况与附着润湿是相近的。

2. 浸渍润湿

浸渍润湿是指固体浸入液体的过程。在此过程中固气相界面为固液相界面所取代,而液相表面没有变化(见图 1.3)。浸渍面积为单位值时,自由能变化为

$$\Delta G_i = \sigma_{sl} - \sigma_{sg} \quad (1.3)$$

要实现其逆过程则需要外界对系统做功 W_i ,即

$$W_i = -\Delta G_i = \sigma_{sg} - \sigma_{sl} \quad (1.4)$$

W_i 称为浸渍功,它反映液体在固体表面上取代气体的能力。在浸渍钎焊过程中(如盐浴钎焊、金属浴钎焊),所发生的现象即为浸渍润湿。

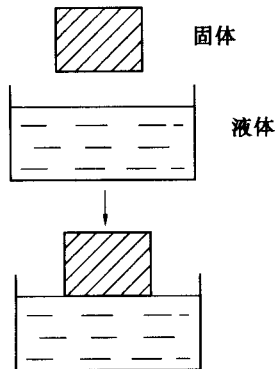


图 1.2 附着润湿示意图

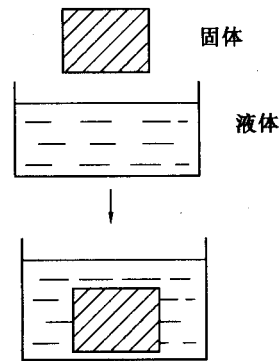


图 1.3 浸渍润湿示意图



3. 铺展润湿

铺展润湿是液滴在固体表面上铺开过程,即以液-固相界面和新的液-气相界面来取代固-气相界面和原来的液-气相界面的过程(见图 1.4)。当铺展面积为单位值时,表面自由能变化为

$$\Delta G_s = \sigma_{sl} + \Delta\sigma_{lg} - \sigma_{sg} \quad (1.5)$$

式中 $\Delta\sigma_{lg}$ ——过程前后液气相界面自由能的变化,实际是液-气相界面面积的变化, $\Delta\sigma_{lg} = \sigma_{lg(new)} - \sigma_{lg(old)}$ 。

若假设液滴的体积很小且完全铺展,则式(1.5)可简化为

$$\Delta G_s = \sigma_{sl} + \sigma_{lg} - \sigma_{sg}$$

将式(1.2)代入,则有

$$\Delta G_s = -(\sigma_{lg} + \sigma_{sg} - \sigma_{sl}) + 2\sigma_{lg} = -W_a + W_n \quad (1.6)$$

式中 W_n ——为液体的内聚功, $W_n = 2\sigma_{lg}$ 。

定义 W_s 为铺展功,则

$$W_s = -\Delta G_s = \sigma_{sg} - (\sigma_{sl} + \sigma_{lg}) \quad (1.7)$$

铺展功 W_s 为铺展过程中体系能量的减少,或对外所做的功。

实际钎焊过程多为这种润湿情况,但铺展前后的液-气相面积变化却可能出现各种情况。假设在钎料的铺展过程中,铺展面积为 A (即固-液相界面面积),液-气相界面面积在铺展前后的变化差值为 B ($B = B_{new} - B_{old}$),则有

$$\Delta G_s = A(\sigma_{sl} - \sigma_{sg}) + B\sigma_{lg} \quad (1.8)$$

实际应用时,可用式(1.8)进行计算。

三、Young 方程

在钎料铺展过程中,假定体系的温度、压力和组成均不发生变化,则体系的总自由能变化仅取决于表面自由能的变化。即

$$dG_s = d(\sigma A) = \sigma dA + A d\sigma \quad (1.9)$$

如图 1.5 所示,设体系在平衡条件下固-液相界面面积增加了 dA ,则液-气相界面面积增加量为 $dA \cdot \cos(\theta - d\theta)$,所以

$$dG_s = \sigma_{sg} dA - \sigma_{sl} dA - \sigma_{lg} dA \cdot \cos(\theta - d\theta) + A d\sigma$$

由于 $d\theta \ll \theta$,可以忽略,而 $d\sigma = 0$,则有

$$dG_s = dA(\sigma_{sg} - \sigma_{sl} - \sigma_{lg} \cdot \cos \theta) \quad (1.10)$$

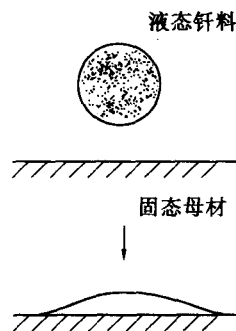


图 1.4 铺展润湿示意图

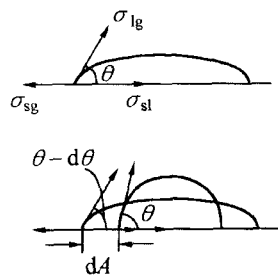


图 1.5 钎料铺展过程示意图