

超声作用下 Fe/Sn 体系的润湿行为

俞伟元^{1,2}, 吴保磊^{1,2}, 孙学敏^{1,2}, 雷震^{1,2}, 孙军刚^{1,2}

(1. 兰州理工大学, 甘肃省有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州, 730050; 2. 兰州理工大学, 兰州, 730050)

摘要: 采用润湿平衡法研究了超声波作用下熔融纯锡钎料在铁基板上的反应润湿性能. 通过测试锡铁体系的润湿力曲线, 结合超声波的传播特性以及润湿后母材的微观形貌, 对超声波作用下纯 Sn 钎料在母材铁片上润湿过程进行了详细描述, 分析了超声波在润湿过程中起到的作用. 结果表明, 在 Sn/石英片润湿过程中附加超声波使得其润湿力增加. 在反应体系润湿力测试过程中附加超声波, 能够减少钎料润湿母材的时间, 增大钎料对母材的润湿力. 随着超声时间和超声功率的增加钎料润湿母材的时间减小, 润湿力增大, 固/液界面反应加剧, 界面上生成了越来越厚、越来越致密的金属间化合物, 使得母材表面相对于原始表面变得粗糙, 从而润湿过程更容易进行, 并且母材的表面张力的减小, 使得润湿力增加.

关键词: 锡铁体系; 零交时间; 润湿力; 超声波振动; 润湿平衡

中图分类号: TG 454 **文献标识码:** A **doi:** 10.12073/j.hjxb.20190708002

0 序言

超声波在液体介质中传播产生的特殊效应^[1-3], 如空化效应、热效应、声流效应可加速介质的流动、去除氧化膜, 改善液态金属的润湿性, 在材料加工中得到了广泛应用^[4]. 在钎焊时施加超声振动可以改善焊料/基板界面原有的润湿条件^[5-6]. 因此, 超声辅助钎焊可用于一些难润湿材料的焊接, 能去除母材及钎料表面氧化膜, 实现大气条件下无钎剂焊接^[7-8]. Zhao 等人^[9]研究发现在超声波作用下, 液态钎料发生空化作用, 从而破坏金属表面的氧化膜, 液态钎料更易渗入母材表面微细孔中, 改善液态钎料与金属表面的润湿行为, 且超声时间及振幅对润湿性均具有促进作用. 俞伟元等人^[10]研究了超声波作用下活性钎料在石墨表面的铺展润湿, 研究发现当超声振幅足够大时, 声空化效应可以破除氧化膜, 使得钎料在超声附加压力下向前铺展. Ji 等人^[11]进行铁基 BMG 与铝片连接时, 在填充金属/BMG 界面发现了金属间化合物 FeZn_{13} , 结果表明, 超声振动改善了界面润湿性和微观组织细化. 上述研究结果都表明, 超声波能促进钎料在基材表面的润湿.

国内外学者研究了超声波促进润湿性的机理. 张洋等人^[12]研究认为是超声波去除了基材表面气膜从而提高了润湿性. Wang 等人^[13]认为表面粗糙度是润湿性重要的影响因素. Tamura 等人^[14]利用超声波振动辅助锡铜镍钎料对 Zr 基 BMG 进行润湿, 发现润湿主要依赖于空化泡的破裂, 去除钝化膜, 使得基板变得粗糙, 由此产生超声毛细作用, 提升了液态钎料的浸润能力. 尹立孟等人^[15]认为固溶体系的润湿性不但取决于钎料的表面张力, 而且与钎料原子和母材的固溶度影响其界面张力有关. 沈浩然^[16]研究超声波作用下 Sn 在 Al 表面的润湿铺展时认为, 超声波的能量主要用于提供超声波在液态钎料中空化作用的消耗以及将氧化膜与基材剥离的外力, 即氧化膜的去除. 许志武等人^[17]通过对熔池中的超声波传播特性进行模拟, 结果表明, 熔池中的声压分布不均匀, 随着声压幅值的增大, 母材表面质点位移场增加; 其模拟结果与实际润湿试验结果得到了相互印证.

以上研究从不同角度解释了超声促进润湿的原因, 但对于界面反应体系超声波促进润湿的原因还研究甚少, 固/液反应体系在超声波作用下润湿性的提高是界面反应产物造成的还是表面粗化造成的, 哪一个影响因素是主导因素还不得而知. 因此文中选择溶解度极低 Fe/Sn 固/液反应体系, 研究超声波促进润湿的机理及其影响因素, 进一步揭示界面化学

反应对于体系润湿行为的影响,同时阐明超声波在润湿性以及界面显微结构转变中所扮演的角色。

1 试验方法

试验用纯度 99.9% 的纯 Sn 作为钎料,母材为纯铁片、Fe 基 IMC 层基板和石英片 ($8\text{ mm} \times 2.5\text{ mm} \times 0.3\text{ mm}$)。将润湿力测试试验温度设定为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为了得到 Fe 基 IMC 层基板,将纯铁片放到熔融 Sn 液中浸泡 60 s,取出后放入电阻炉,在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 10 天后取出,取出后的试样用 10% 硝酸溶液将表面的 Sn 腐蚀掉,即得到了 Fe 基 IMC 层。

采用可焊性测试仪 SAT5100 进行润湿力测试,数据采集软件为 DAQ-380。为避免表层氧化膜对试验结果造成影响,在进行润湿平衡试验之前,用 1000 号砂纸对母材进行打磨,除掉母材表层氧化膜,然后在酒精中超声清洗 3 min,除去表面油污。试验进行时,将频率为 28 kHz、振幅为 $15\text{ }\mu\text{m}$ 的超声波引入润湿性测量装置中。如图 1 所示,标准试验母材固定到夹具上,悬吊到试验装置上,以 1 mm/s 速度浸入到熔融钎料槽中,当浸入深度达到 5 mm 时,试样停止运动,停留 60 s 后,向上将试样提出钎料池,测试过程完成。

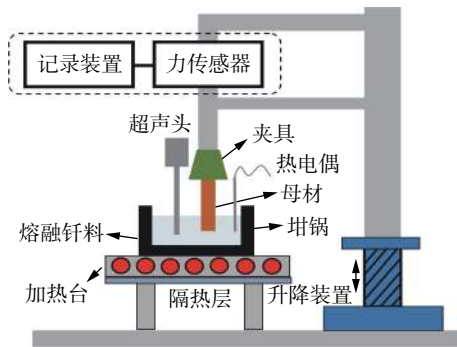


图 1 润湿平衡试验示意图

Fig. 1 Diagram of wetting balance test

试验完成后,采用上海金相机械设备有限公司生产的型号为 PG-2B 金相试样抛光机对基板及样品横截面进行抛光。制得的金相试样利用配有能谱仪的扫描电镜和场发射扫描电镜进行界面微观结构观察和微观组织的成分分析。

2 结果与讨论

2.1 人工时效界面金属间化合物微观形貌

图 2 是 Fe 板试样在 Sn 液中时效 10 天,腐蚀

掉残余 Sn 后表面微观形貌。从图中可以看出表面生成了一层粗糙的金属间化合物,为了确定这层金属间化合物的物相,采用 D8 Advance X 射线衍射仪 (XRD) 对反应层进行了检测,结果表明该层上金属间化合物是 FeSn_2 相,结果如图 3 所示。

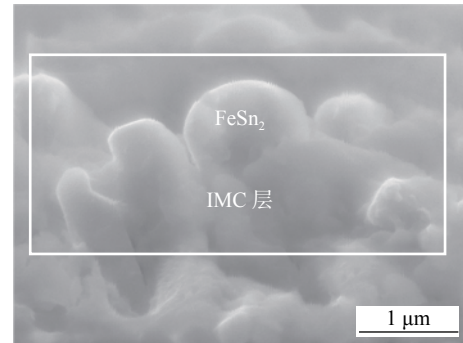


图 2 Fe 基 IMC 层微观组织

Fig. 2 Microstructure diagram of Fe-based IMC layer

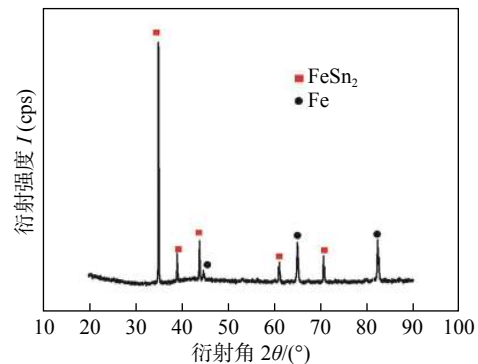


图 3 Fe 基 IMC 层界面上的相特征

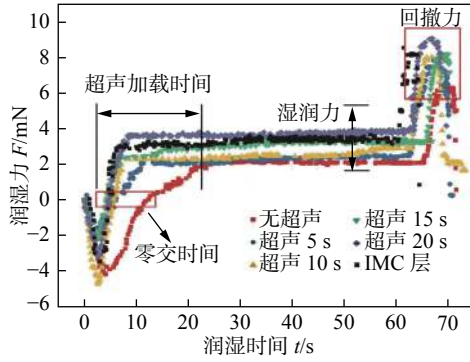
Fig. 3 Phase characteristics at different ultrasonic time interfaces

2.2 不同超声时间下的润湿平衡测试

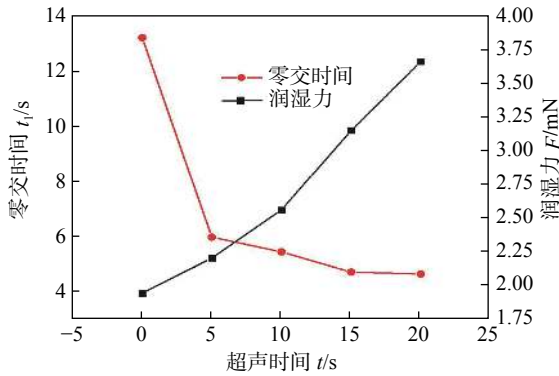
图 4 为将超声发生器调整到功率 700 W, 超声作用时间分别为 0, 5, 10, 15, 20 s, 在钎焊温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时测得的润湿力与时间的关系。从图 4a 可以看出,施加超声波振动后,零交时间显著减小,随着超声波作用时间的延长,零交时间缓慢减小;从图 4b 可以看出,润湿力与超声波作用时间几乎呈线性关系,随超声波作用时间延长,润湿力成比例增大。

2.3 不同超声功率下的润湿平衡测试

图 5 所示为将超声作用时间固定为 10 s, 调整超声发生器功率分别为 300, 500, 600, 700 W, 在钎焊温度为 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时测得的润湿力与时间的关系。从图 5a 可以看出,随着施加到熔池的超声波功率的增大,钎料润湿力增大,在 300 W 小功率时增幅



(a) 不同超声时间下 Fe/Sn 体系润湿平衡曲线



(b) 不同超声时间最大润湿力和零交时间的关系

图 4 超声作用时间与润湿力的关系曲线

Fig. 4 Relationship between ultrasonic time and wetting force. (a) Fe/Sn wetting force curve; (b) relationship between wetting force and wetting time

不大,但当超声波功率增加到 500 W 时,润湿力增幅明显.同时,随着施加到熔池的超声波功率的增大,零交时间变短,从图 5b 可以看出,零交时间与超声波功率几乎呈线性关系,随超声波功率的增大,零交时间成比例减小.

润湿力^[18]可以用公式 (1) 进行描述,即

$$F_{\text{net}} = p\sigma_{\text{LV}}\cos\theta - \rho g V_b \quad (1)$$

式中: F_{net} 是平衡润湿力; p 是试样直径; g 是重力加速度; V_b 是试样浮力体积; θ 为接触角; σ_{LV} 为液汽表面张力; ρ 为试样密度. 最大回撤力是试样抽离液面时的润湿力,此时接触角为零,最大回撤力可以表示为

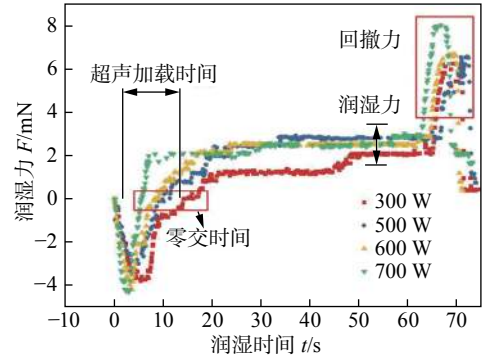
$$F_{\text{wd}} = p\sigma_{\text{LV}} + \rho g V_u \quad (2)$$

式中: F_{wd} 是最大回撤力; V_u 是试样上残留钎料体积.

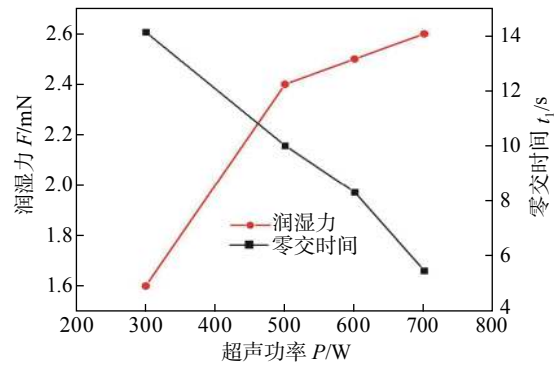
合并式 (1) 和式 (2) 可以计算表面张力和接触角,即

$$\sigma_{\text{LV}} = \frac{F_{\text{wd}} - \rho g V_u}{p} \quad (3)$$

$$\cos\theta = \frac{F_{\text{net}} + \rho g V_b}{p\sigma_{\text{LV}}} \quad (4)$$



(a) 不同超声功率下 Fe/Sn 体系润湿平衡曲线



(b) 不同超声功率最大润湿力和零交时间的关系

图 5 超声功率与润湿力的关系曲线

Fig. 5 Relationship between ultrasonic power and wetting force. (a) Fe/Sn wetting force curve; (b) relationship between wetting force and wetting time

由上述公式可计算出表面张力与接触角的变化,如图 6 所示,随着超声时间的增加,表面张力和接触角都呈下降趋势.但表面张力的下降更为明显,在初始施加超声波阶段就有显著的下降,随着超声波作用时间的延长,逐步减小.接触角与超声波作用时间几乎呈线性关系,随超声波作用时间的延长,接触角成比例减小.

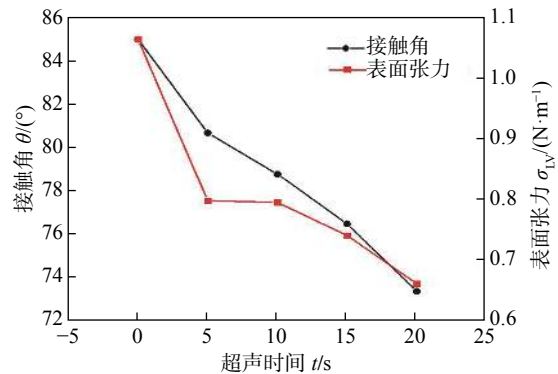


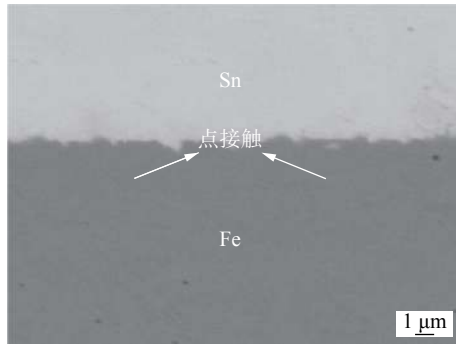
图 6 表面张力与接触角随超声时间变化曲线

Fig. 6 Curve of surface tension and contact angle with ultrasonic time

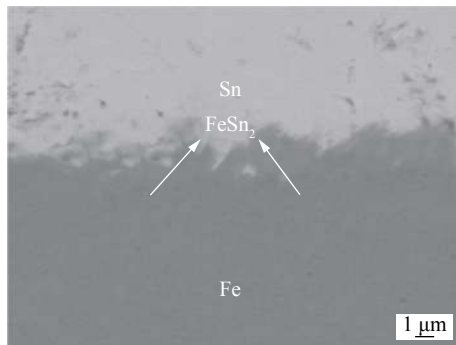
2.4 界面微观组织

为了进一步探究超声波促进润湿的机理,以及

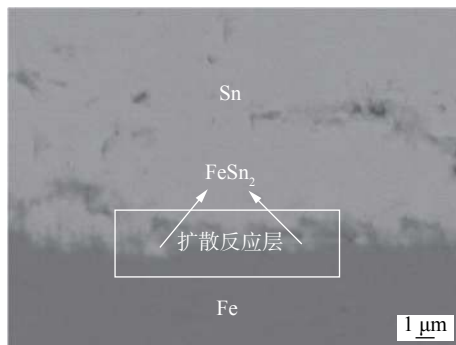
超声波作用下界面反应对润湿行为的影响, 文中对润湿平衡试验后样品的横截面进行了微观组织观察, 其微观组织形貌如图 7 ~ 图 9 所示. 从图 7a 可以看出, 不施加超声波的情况下, 固/液界面平整



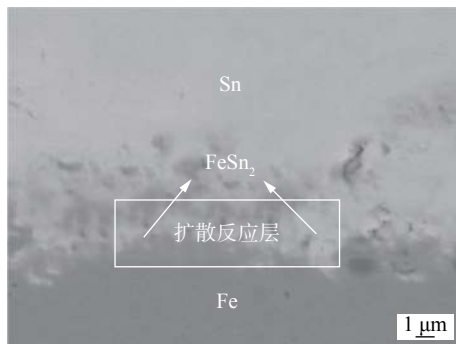
(a) 0 s



(b) 10 s



(c) 15 s



(d) 20 s

图 7 不同超声时间母材横截面形貌

Fig. 7 SEM of base material cross section at different ultrasonic time. (a) 0 s; (b) 10 s; (c) 15 s; (d) 20 s

光滑, 因为文中研究的是非固溶体系, 因此可以推断出钎料与母材基本上没有发生界面反应, 仅局部有少量界面反应发生. 当超声波施加到熔池后, 从图 7b, 7c, 7d 可以看出, 随着超声波作用时间的延长, 固/液界面反应加剧, 界面越来越粗糙, 界面上生成了越来越厚、越来越致密的金属间化合物. 图 8 是通过时效 10 天生成的金属间化合物层, 可以看出当超声波作用 20 s 后生成的金属间化合物层的厚度基本上和时效 10 天生成的金属间化合物厚度相当. 也就是说, 超声波作用加快了界面反应的速度. 图 9 为典型试样的相特征.

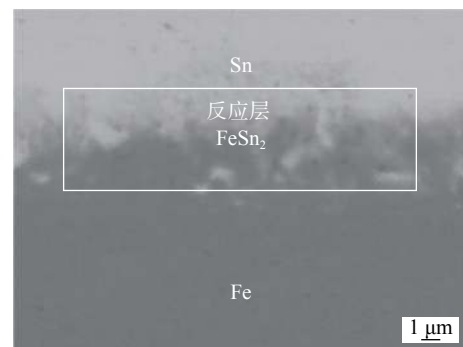


图 8 润湿后 Fe 基 IMC 层

Fig. 8 Iron base IMC layer after wetting

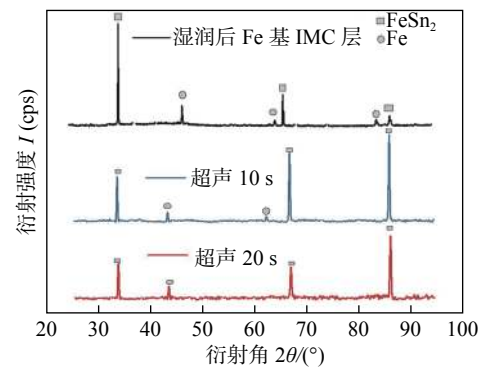


图 9 典型试样的相特征

Fig. 9 Phase characteristics of the typical sample

2.5 试验结果分析

对于文中所研究的反应润湿体系, 其润湿的驱动力^[19]为

$$F_d(t) = \sigma_{LV}(t) [\cos \theta_p - \cos \theta(t)] \quad (5)$$

式中: θ_p 为反应产物表面平衡接触角; $\theta(t)$ 为瞬时接触角; 其中瞬时表面张力 $\sigma_{LV}(t)$ 可表示为

$$\sigma_{LV}(t) = \sigma_{LV}^0 + \Delta G_r(t) \quad (6)$$

式中: $\Delta G_r(t)$ 为“固/液界面附近”反应单位面积吉布斯能的变化; σ_{LV}^0 是体系的特征表面能.

从公式 (5) 可以看出, 由于反应在界面上生成

了金属间化合物,改变了界面表面张力,改善了润湿性.在试验中,零交时间反映的是基板在钎料池中由不润湿到润湿所用的时间,对应到文中体系,也就是界面反应生成金属间化合物所需的时间.从文中的试验结果可以看出,施加超声波作用后零交时间显著减小,对照界面微观组织可以看出,超声波作用加速了界面金属间化合物的生成,润湿性得以改善.

从大量文献研究也表明,超声波的空化作用能去除氧化膜,空蚀坑使得固/液界面更加粗糙,这些都有利于润湿性的提高.对于 Sn/Fe 体系,为寻求润湿性提高的关键因素,文中增加了对照试验.试验选用与钎料既不发生界面反应也不发生润湿的石英片为研究对象,进行了润湿平衡试验,试验结果如图 10 所示.

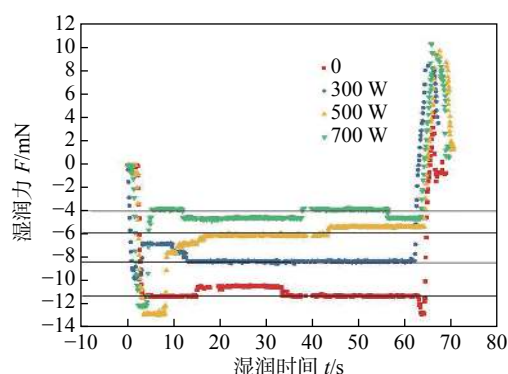


图 10 不同超声功率 Sn 对石英片的润湿力曲线

Fig. 10 Wetting force curves of quartz wafer with Sn under different ultrasonic power

从图 10 中可以看出,对于非润湿体系施加超声波振动后其体系也是不润湿的,但随着超声波作用逐渐延长,润湿力在逐渐提高,也就是润湿性在逐渐变好.但这是一个不反应不润湿体系,也就是润湿性的提高与化学反应无关,是物理性的提高.根据张洋^[12]和 Wang^[13]等人研究结果可以推断出是由于石英表面气膜、氧化物等在超声波作用下被去除,同时超声波的空化作用使表面粗化,造成了润湿性的提高.这部分作用对润湿性提高的幅度有限,而对于文中研究的体系,润湿性提高的主因还是界面化学反应引起的.文中引入 Sn 对 Fe 基金属间化合物的润湿性测试,结果如图 4 所示,基材 Fe 基 IMC 层的润湿力接近超声 20 s 作用后产生的润湿力,再由图 2 看出,由于母材表面具有一层金属间化合物,使得母材表面相对于原始表面变得粗糙,使得润湿过程更容易进行,这表明界面上产生

金属间化合物是改善润湿性的主导因素. Protsenko 等人^[20]研究表明,对于薄片润湿,由于形成金属间化合物的清洁表面取代了原有的被氧化表面,从而金属间化合物的形成大大改善了体系的润湿性.

在润湿试验中,超声作用在液体中发生了强烈的空化作用,液体 Sn 内部出现大量空化气泡.在几个声波周期内,气泡破裂,产生高速、高温的微射流和声流^[21],并持续冲击氧化膜的亚层表面,直至氧化膜达到疲劳极限.液体锡通过裂缝与基体相互作用.随着超声时间的增加,液态锡在氧化膜上开始流动向上爬升,这个过程并引发了溶解、扩散(图 7),填充金属的原子在高超声功率下具有较高的动能,在较高的超声功率下获得了较强的空化现象,导致溶解、扩散距离较长.

一段时间后,氧化膜完全从基体上脱落.当新鲜金属最终接触到填充金属后,与基体相互作用,形成一层金属间化合物,随着超声时间不断加长,界面反应程度增强,金属间化合物层厚度增加,使得最初比较平整的界面变得粗糙不齐,母材表面粗糙度增大,使得润湿力增加. Xu 等人^[22]在采用纯 Sn 对 Zr50.7Cu28Ni9Al12.3 大块金属玻璃(BMGs)进行超声润湿,随着超声时间的增加,Sn/BMG 界面上的连接由点接触转变为局部表面接触,最后转变为扩散层,其润湿机理是由于超声作用促进了母材中原子的扩散,从而形成化合物层,界面发生冶金反应.

由于超声空化作用下,母材表面氧化膜及气体被破坏,促使与母材生成了界面金属间化合物,使得原来的 Fe 表面转变成 FeSn₂ 界面,使得表面张力减小;此外,由于液态的表面张力随温度的升高及压力的增加而减小,因此超声空化产生的高温和高压效应使得 σ_{LV} 减小,使得界面的接触角变小,润湿力增加,从而使得 Sn 钎料对母材的润湿性变好.

3 结论

(1) 随着超声时间和超声功率的增加,润湿平衡曲线的零交时间变短,润湿力增加,说明润湿过程发生越迅速,钎料对母材的润湿程度增大.

(2) 随着超声波作用不断增强,不反应不润湿体系(Sn/石英板)润湿力不断增加,但其增加幅度有限,体系不会发生润湿,说明超声波产生的能量对润湿性改善是有限的.

(3) 超声波作用下, 界面反应加剧, 界面上生成厚而致密的金属间化合物层是改善润湿性的主导因素, 而超声空化作用破除表面氧化膜和气膜, 以及母材表面张力的减小也一定程度上促进了钎料润湿母材, 但其提高润湿性的幅度有限。

参考文献

- [1] Kim T H, Yum J, Hu S J, *et al.* Process robustness of single lap ultrasonic welding of thin, dissimilar materials[J]. *Manufacturing Technology*, 2011, 60(1): 17 – 20.
- [2] Panteli A, Robson J D, Brough I, *et al.* The effect of high strain rate deformation on intermetallic reaction during ultrasonic welding aluminium to magnesium[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 556: 31 – 42.
- [3] Guo W B, Luan T M, Leng X S, *et al.* Interfacial microstructure evolution and mechanical properties of Al/Sn joints by ultrasonic-assisted soldering[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(4): 962 – 970.
- [4] 杨景卫, 曹彪, 卢清华. 超声 – 电阻复合焊接方法及界面行为[J]. *焊接学报*, 2018, 39(3): 26 – 30.
- Yang Jingwei, Cao Biao, Lu Qinghua. Investigation on the interfacial behavior of hybrid ultrasonic resistance welding[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2018, 39(3): 26 – 30.
- [5] Xu Z, Yan J, Wang C, *et al.* Substrate oxide undermining by a Zn-Al alloy during wetting of alumina reinforced 6061 Al matrix composite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 112(3): 831 – 837.
- [6] Xu Z, Ma L, Yan J, *et al.* Wetting and oxidation during ultrasonic soldering of an alumina reinforced aluminum-copper-magnesium (2024 Al) matrix composite[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(3): 407 – 414.
- [7] Xiao Y, Ji H, Li M, *et al.* Ultrasound-assisted brazing of Cu/Al dissimilar metals using a Zn-3Al filler metal[J]. *Materials & Design*, 2013, 52: 740 – 747.
- [8] 王玲, 肖勇, 万超, 等. Al/Zn-3Al/Al 超声波辅助钎焊接头焊合率及显微组织[J]. *焊接学报*, 2017, 38(12): 90-94.
- Wang Ling, Xiao Yong, Wan Chao, *et al.* Bonding rate and microstructure of Al/Zn-3Al/Al ultrasonic assisted brazing joint[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2017, 38(12): 90-94.
- [9] Zhao W W, Yan J C, Yang W, *et al.* Capillary filling process during ultrasonically brazing of aluminium matrix composites[J]. *Science and Technology of Welding and Joining*, 2008, 13(1): 66 – 69.
- [10] 俞伟元, 颜泽华, 刘新亚, 等. 超声作用下 Sn-Ag-Ti(-Al) 活性钎料在石墨表面的铺展行为[J]. *稀有金属材料与工程*, 2018, 47(9): 279 – 285.
- Yu Weiyuan, Yan Zehua, Liu Xinya, *et al.* Spreading behavior of Sn-Ag-Ti (-Al) active filler on graphite surface under ultrasonic action[J]. *Rare metal Materials and Engineering*, 2018, 47(9): 279 – 285.
- [11] Ji H, Li L, Wang L, *et al.* Microstructures and properties of the Fe-based amorphous foil/aluminum dissimilar joint by ultrasonic-assisted soldering[J]. *Welding in the World*, 2015, 59(5): 623 – 628.
- [12] 张洋, 宋博瀚, 闫久春, 等. 超声波超声振动下 SiC 陶瓷颗粒与 Zn-Al 液态合金的相互作用机制[J]. *材料工程*, 2016, 44(2): 28 – 34.
- Zhang Yang, Song Bohan, Yan Jiuchun, *et al.* Interaction mechanism between SiC ceramic particles and Zn-Al liquid alloy under ultrasonic vibration[J]. *Materials Engineering*, 2016, 44(2): 28 – 34.
- [13] Wang H, Gao F, Ma X, *et al.* Reactive wetting of solders on Cu and Cu6Sn5/Cu3Sn/Cu substrates using wetting balance[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 55(9): 823 – 826.
- [14] Tamura S, Tsunekawa Y, Okumiya M, *et al.* Ultrasonic cavitation treatment for soldering on Zr-based bulk metallic glass[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2008, 206(1-3): 322 – 327.
- [15] 尹立孟, 洗健威, 周进, 等. Sn 基钎料与 Cu 和 Al 基板的润湿性比较研究[J]. *电子元件与材料*, 2011, 30(1): 75 – 78.
- Yin Limeng, Xian Jianwei, Zhou Jin, *et al.* Comparative study on wettability of Sn based filler metals with Cu and Al substrates[J]. *Electronic Components and Materials*, 2011, 30(1): 75 – 78.
- [16] 沈浩然. 超声波作用下 Sn 对 Al 的铺展润湿与界面接合研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [17] 许志武, 闫久春, 王昌胜, 等. 超声波的传播特性及其对钎料润湿行为的影响[J]. *焊接学报*, 2010, 31(12): 5 – 8.
- Xu Zhiwu, Yan Jiuchun, Wang Changsheng, *et al.* Ultrasonic propagation characteristics and its influence on wetting behavior of solder[J]. *Transactions of the China Welding Institution*, 2010, 31(12): 5 – 8.
- [18] 范明月. 超声耦合下的 Al/C 液固界面润湿与传质研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [19] Eustathopoulos N. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems[J]. *Acta Materialia*, 1998, 46(7): 2319 – 2327.
- [20] Protsenko P, Terlain A, Traskine V, *et al.* The role of intermetallics in wetting in metallic systems[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(12): 1439 – 1445.
- [21] Wu C C, Roberts P H. Shock-wave propagation in a sonoluminescing gas bubble[J]. *Physical Review Letters*, 1993, 70(22): 3424 – 3427.
- [22] Xu Z, Li Z, Zhong S, *et al.* Wetting mechanism of Sn to Zr50.7Cu28Ni9Al12.3 bulk metallic glass assisted by ultrasonic treatment[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018, 48: 207 – 217.

第一作者简介: 俞伟元, 1973 年出生, 博士, 教授, 博士研究生导师; 主要从事钎焊方面的科研和教学工作; 发表论文 40 余篇; Email: weiyuanyu2018@163.com.

(编辑: 郑红)