

粗糙度对金属/金属非反应性 润湿体系润湿性能的影响

吴 茂¹, 常玲玲², 何新波¹, 曲选辉¹

(1. 北京科技大学 新材料技术研究院, 北京 100083)

(2. 中国科学院微电子研究所, 北京 100029)

摘 要: 采用真空座滴法研究了高温下基体粗糙度对金属/金属非反应性润湿体系润湿性能的影响, 所选材料体系为 AgCu28/Cu。发现粗糙度可显著促进该润湿体系的润湿性能, 随着粗糙度的增加, 润湿角逐渐减小, 最后趋近于一个最小值, 而润湿半径随粗糙度线性增加。当金属液体在粗糙表面润湿时, 其润湿模型可分为基体表面的粘性流动和微观 V 型槽内的毛细流动两部分, 2 种模式下的润湿动力学均符合幂指数规律。基体表面液滴的润湿驱动力符合杨氏方程, 在微观 V 型槽流动时会存在一种额外的毛细管力, 使体系最终润湿角变小, 从而获得更好的润湿性。

关键词: 粗糙度; 非反应性润湿; 润湿性能; 润湿角; 润湿半径

中图分类号: TG406

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)05-1431-06

高温下金属液体在固体表面润湿的现象广泛存在于材料焊接、复合材料制备及材料镀覆等各个领域, 具有重要的研究意义^[1,2]。绝大多数实际的固体表面均具有一定程度的粗糙度, 甚至在某些情况下粗糙度是必须的, 但目前有关粗糙度对润湿性能的影响研究主要集中在低温的惰性润湿体系, 所使用的润湿液体主要为水、乙醇、甘油和硅油等^[3,4]。对高温润湿体系的研究多集中于光滑基体表面的润湿, 仅有少量的文献研究粗糙度的影响, 有关粗糙度对金属/金属非反应性润湿体系润湿性能的影响的理论还很不完善^[5,6]。

高温润湿体系可大致分为非反应性润湿和反应性润湿两大类^[7]。非反应性润湿体系是指在润湿的过程中不存在溶解、扩散等现象, 如 Pb/Fe、Sn/Mo 和 Sn/Ge 等体系^[8]。反应性润湿又可分为溶解型润湿和生成界面反应产物型润湿体系。溶解型润湿体系指润湿过程中基体元素会溶解进入金属液体中, 如 Sn/Bi、Cu/Si 和 Ni/C 等体系^[9-11]。生成界面反应产物型润湿是指在润湿界面处生成界面反应产物, 从而改变固/液界面能, 且在一定程度上起到扩散阻挡层的作用, 如 Sn/Au 和 AgCuTi/Al₂O₃ 等体系^[12]。由于上述 3 种润湿体系的润湿的热力学(润湿驱动力)和动力学(铺展速率)均受不同的因素控制, 因此粗糙度对上述 3 种体系润湿性能的影响机理也应不同^[13]。本实验主要研究粗糙度对

金属/金属非反应性润湿体系的影响。

对于液体在粗糙表面的润湿, 低温惰性润湿体系有几种经典理论在研究高温润湿时可作为参考。Wenzel^[14]最早预测了粗糙度对惰性润湿体系的影响, 他认为粗糙表面增加了润湿的实际表面积, 在粗糙表面润湿角的关系应为:

$$\cos\theta_r = r\cos\theta_0 \quad (1)$$

其中, r 为实际面积与名义面积的比值, θ_r 和 θ_0 分别为液滴在粗糙表面和光滑表面的润湿角。由式(1)可以得出, 在光滑平面上润湿性好的体系, 在粗糙表面润湿性会更好, 而在光滑表面润湿性不好的体系, 在粗糙表面润湿性会更差。Shuttleworth^[15]等人则认为粗糙表面的轮廓峰是液体流动的障碍, 他们预测液滴的润湿角会随粗糙度的增加而增加。由于上述两种粗糙表面润湿模型的预测结果相互矛盾, Dettre^[16], Huh^[17]和 Eick^[18]等人试图整合上述 2 种理论, 他们将粗糙表面的轮廓看作一系列能垒, 液体在铺展的过程中需要克服这些能垒从一个亚稳的状态移动到另一个, 以实现在基体表面的润湿, 而液体克服这些能垒的能力取决于液体振动能和能垒的相对大小^[19]。若液体的振动能增加, 则 Wenzel 模型比 Shuttleworth 模型更适用。后来, Rye^[20]和 Yost^[21]等人提出另一种模型, 他们认为粗糙表面可以看做是由许多相互连通的毛细管或微观

收稿日期: 2016-05-05

基金项目: 国家自然科学基金(51204016); 高等学校博士学科点专项基金(20120006120011); 中央高校基本科研业务费(FRF-TP-14-093A2)

作者简介: 吴 茂, 男, 1981 年生, 博士, 副教授, 北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100086, 电话: 010-82377286, E-mail: wumao@ustb.edu.cn

V 型槽组成的，液体在这些 V 型槽流动时，会存在额外的驱动力，即毛细管力。

本实验采用真空座滴法，针对金属/金属非反应性润湿体系，研究粗糙度对该体系润湿性能的影响规律和机理。选择的材料体系为 AgCu28/Cu，对比研究了合金液体在光滑和粗糙基体表面的润湿行为，以探明金属液体在粗糙表面润湿的热力学和动力学机理。

1 实验

润湿实验采用座滴法测量润湿性能，所用设备为高温真空接触角测量仪，该设备由温度控制柜、真空泵、光源、炉体、CCD 摄像头和计算机等部分组成，它可对金属熔化及铺展过程进行摄像，并传输至计算机系统对润湿角、润湿半径等信息的处理，本系统润湿角和润湿半径的测量误差分别为 ±2° 和 ±2%。本实验的摄像速度为 20 帧/s。

润湿体系采用 AgCu28 共晶合金/Cu 润湿体系。其中 AgCu28 合金为普通商用银铜共晶钎料，纯铜基体的纯度为 99.99%。每次润湿实验 AgCu28 合金用量为 (50±2) mg，合金形状为圆柱形。Cu 基体的形状为 20 mm×20 mm×2 mm，将 Cu 基片先进行抛光，然后将此基片在不同粒度的碳化硅砂纸上打磨，方向为任意方向，从而得到一系列具有不同粗糙度的 Cu 基体。采用 Dektak150 型探针式表面轮廓仪进行测量基体的粗糙度(R_a)。为了了解待润湿的 Cu 基体表面的台阶高度差信息或三维形貌，采用三维视频显微镜测量其表面的三维轮廓信息，图 1 和表 1 分别为 Cu 基体表面选定区域内三维轮廓照片和相关数据。由表 1 可以看出，Cu 基体表面轮廓峰高度并不统一，而是呈正态分布。为了便于分析和指导实际的生产应用，统一使用 R_a 来衡量基体的表面粗糙度。

润湿实验开始前，将 AgCu28 合金和 Cu 基片浸泡在乙醇里超声清洗 5 min，然后采用吹风机吹干。将圆柱形的 AgCu28 合金放置在 Cu 基片的中央，然后放进炉体中，再对炉体抽真空并从室温开始升温，真空度为 10^{-4} Pa，升温速率为 4 °C/min。本实验的润湿温度

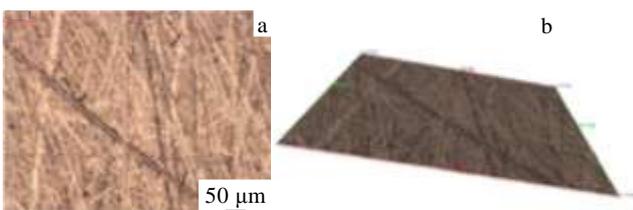


图 1 Cu 基体粗糙表面照片

Fig.1 Images of rough Cu substrate: (a) 2D and (b) 3D

表 1 Cu 基体表面选定区域内轮廓数据

Table 1 Surface profile data of Cu substrate of selected area

| Name | Value | Description |
|---------------|----------|---------------------------|
| S_a /nm | 293.87 | Average height |
| S_q /nm | 370.11 | Root-mean-square height |
| S_p /μm | 1.2984 | Maximum peak height |
| S_v /μm | 1.527 | Maximum valley depth |
| S_z /μm | 2.8253 | Maximum height |
| S_{10z} /μm | 2.6134 | Ten point height |
| S_{sk} | -0.25556 | Skewness |
| S_{ku} | 3.2048 | Kurtosis |
| S_{dq} | 0.042571 | Root mean square gradient |

采用 AgCu28 共晶合金的熔点 780 °C。

润湿实验结束后，将润湿样品采用线切割的方式从合金球冠顶点处切开，进行封样、打磨和抛光后，用扫描电镜观察润湿样品截面的形貌。

2 结果与讨论

2.1 粗糙度对 AgCu28/Cu 润湿性能的影响

AgCu28 焊料为常用的共晶焊料，其成分为 $\omega(\text{Ag})=72\%$ ， $\omega(\text{Cu})=28\%$ ，其熔点为 779 °C。AgCu28 共晶焊料的微观组织为均匀的片层状共晶组织。对于 AgCu28/Cu 润湿体系，当温度加热到其熔点时，AgCu28 合金液体相对于 Cu 基体是饱和的液态合金，基板中的 Cu 元素不会向合金液体中溶解，也不会发生化学反应，属于典型的非反应润湿体系。图 2 为 AgCu28/Cu 润湿样品的截面照片，可以看出，AgCu 合金冷却后仍保持其共晶组织，基体中的铜没有向液体中迁移的现象。

图 3 为 AgCu28 合金在具有不同粗糙度的 Cu 基体表面润湿时，润湿样品的俯视图及最终润湿半径随粗糙度的变化曲线。本实验中 Cu 基体的粗糙度(R_a)分别为 16, 203, 337, 589, 664 和 887 nm，由图 3a 可以看出，相同质量的 AgCu28 合金在不同粗糙度的表面润湿时，最终润湿半径随粗糙度的增加迅速增加。

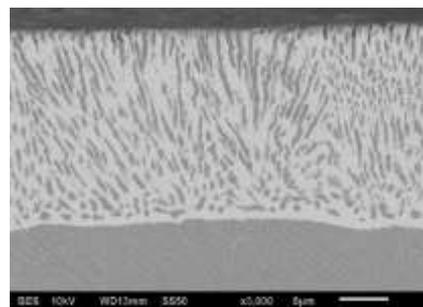


图 2 AgCu28/Cu 润湿体系截面 SEM 照片

Fig.2 SEM image of cross-section of AgCu28/Cu wetting system

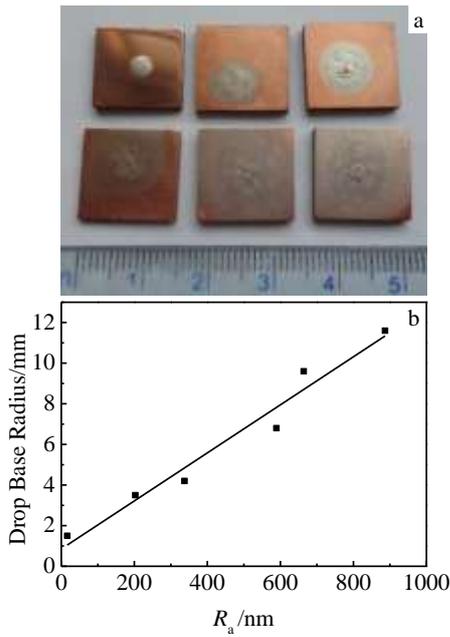


图 3 AgCu28 合金在具有不同粗糙度的 Cu 基体表面的润湿半径俯视图及润湿半径随粗糙度的变化曲线

Fig.3 Spreading of AgCu28 alloy on Cu substrate with different roughness: (a) top view and (b) drop base radius vs. R_a

从图 3b 可以看出，当粗糙度从 16 增加到 887 nm 时，最终润湿半径从~1.7 增加到~12 mm，通过对数据进行拟合，发现润湿半径的增加随着 R_a 呈线性关系。

图 4 为 AgCu28 合金在具有不同粗糙度的 Cu 基体表面润湿时，动态润湿角及最终润湿角随粗糙度的变化规律，由图 4a 可以看出，AgCu28 合金在不同粗糙度表面润湿时，动态润湿角的变化规律基本一致，在润湿铺展的前 3 s，润湿角迅速从~75°下降到~20°，所有润湿的样品在 100 s 以内均达到润湿平衡。Eustathopoulos 等人^[13]研究表明，液态金属的粘度很低，金属/金属非反应性润湿体系的铺展速率受粘滞阻力控制，所以尺寸为毫米级的金属液体达到毛细平衡所需要的时间将少于 10^{-1} s。图 4b 为 AgCu28/Cu 润湿体系的最终润湿角随粗糙度的变化关系。由图可以看出，AgCu28 与 Cu 基体具有极好的润湿性。AgCu28 在光滑的 Cu 表面润湿时，其最终的润湿角约为 6°，随着粗糙度的增加，润湿角逐渐减小，最终趋向于 1 个~2° 的较小值。

需要指出的是，本实验中测量润湿角和润湿半径的实验误差分别为±2°和 2%，而图 4b 中的最终润湿角的区间处于实验误差范围内，但是结合图 3 中润湿半径随粗糙度的增加而剧烈增加的结果，可以看出本实验中的润湿角和润湿半径随粗糙度的变化呈系统性

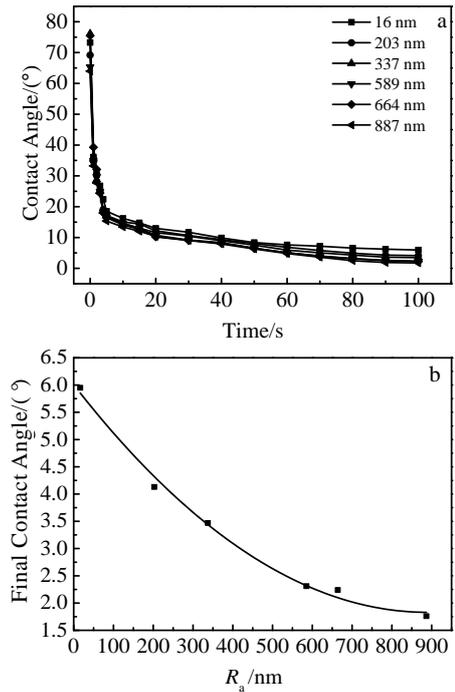


图 4 AgCu28/Cu 润湿体系动态润湿角和最终润湿角随粗糙度 R_a 的变化曲线

Fig.4 Contact angle as a function of time and R_a for AgCu28/Cu system: (a) dynamic contact angle and (b) final contact angle

的变化，尽管最终润湿角变化不大，但其差别是由粗糙度引起的，而不是由实验误差引起的。此外，AgCu28 与 Cu 基体本身就具有极好的润湿性，这也是在粗糙表面最终润湿角变化仅为几度的原因之一。

图 5 为 AgCu28 合金在具有不同粗糙度的 Cu 基体表面润湿时，三相线处的 SEM 照片。由图 5a 可以看出，当合金液体在光滑表面润湿时，三相线比较清晰完整，仅有极少量的液体在三相线外沿着铜基体的晶界流动。当基体表面存在一定的粗糙度时，合金液体沿着粗糙表面上的微观沟槽向外流动铺展，此时三相线也没有光滑表面那样完整和清晰。随着粗糙度进一步增加，液体沿着微观沟槽铺展得越远，形成一种相互连通的网状结构。

2.2 AgCu28 合金/Cu 润湿体系的润湿动力学

润湿动力学是通过液滴的润湿半径 $R(t)$ 随时间的变化规律进行表征，即 $dR(t)/dt$ 。对一般非反应性润湿体系而言，润湿半径与润湿时间呈指数关系 $R(t) \sim t^n$ ，其中指数 n 受润湿驱动力和润湿阻力的影响。当一个球形液体在惰性基体表面润湿时(非反应性润湿)，若粘滞阻力是铺展的主要阻力，则 $n=1/10$ ^[22,23]。若润湿前沿受吸附和脱附控制，则 $n=1/7$ ^[24]。当液滴的形状

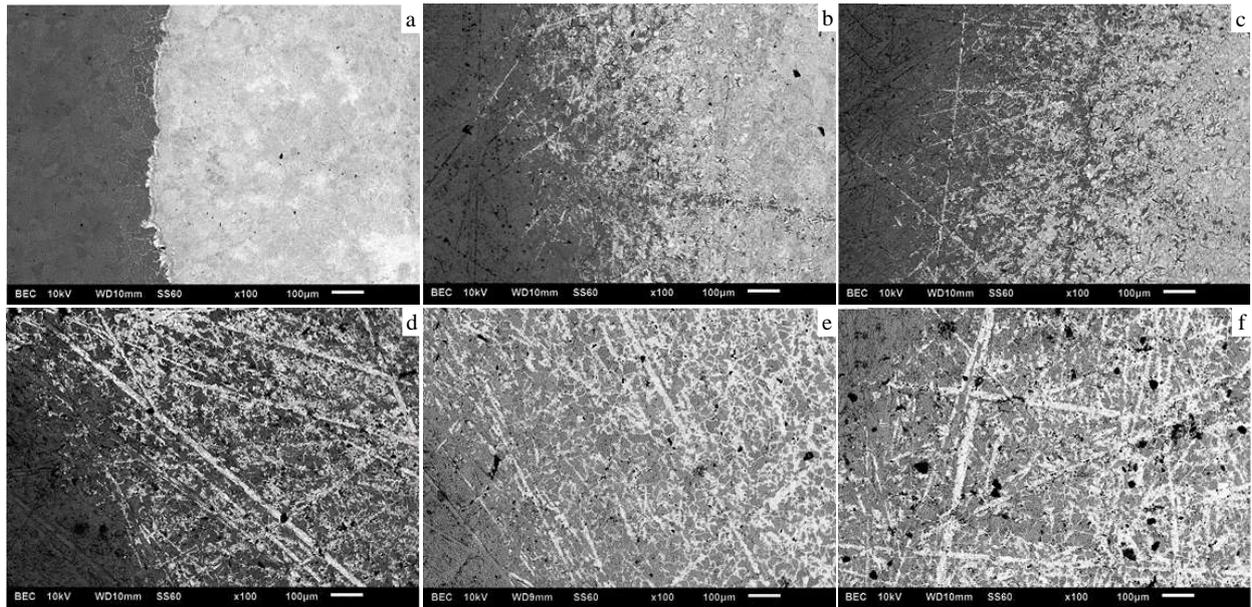


图 5 AgCu28 合金在具有不同粗糙度的 Cu 基体表面润湿时三相线处的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of the triple line region of AgCu28 alloy spreading on Cu substrate with different R_a : (a) 16 nm, (b) 203 nm, (c) 337 nm, (d) 589 nm, (e) 664 nm, and (f) 887 nm

是圆柱形时, $n=1/5$ [25]。图 6 为 AgCu28 合金在光滑的 Cu 基体表面润湿时的润湿动力学曲线, 看出润湿半径随润湿时间的对数呈线性关系, 通过软件进行拟合, 发现 $n=1/5$, 这与 Heine 等人的研究结果一致, 他们发现球形液滴和圆柱形液滴在惰性基体表面润湿时具有不同的润湿动力学规律[25]。

当 AgCu28 液滴在粗糙表面润湿时, 从图 5 可以看出, 部分液体在三相线外部沿着微观的沟槽流动, 因此此时粗糙表面可以看作是由相互连通的微观沟槽(V 型槽)组成的网络结构, 当液滴在这些毛细或 V 型沟槽内流动时, 受毛细管力驱动。Rye 等人[20]的研究结果发现, 对于较宽范围的表面张力和粘度的比值

(γ/μ) , V 型槽的角度(α)和 V 型槽的深度(h_0), 液滴在微观 V 型槽内的流动距离 R 与时间的平方根呈正比关系, 其关系式如式(2)所示。同时, 其研究还发现式中的 $K(\alpha, \theta)$ 项对润湿动力学影响很小。

$$R^2(t)=K(\alpha, \theta) \frac{\gamma h_0}{\mu} t \quad (2)$$

对比图 4 中 AgCu28 合金分别在光滑表面和粗糙表面润湿照片可以明显看出, 合金液体在微观的 V 型槽流动对润湿具有重大的影响, 因此, 本实验中 AgCu28 合金液体在粗糙的 Cu 基体表面润湿也遵循式(2)中的 $R-t^{1/2}$ 的基本动力学规律[26-29]。

对比金属液体在两种模式下的铺展动力学, 在粗糙表面上, $n=1/5$ 或 $n=1/10$, 而在毛细管力的作用下 $n=1/2$, 可见金属液体在微观 V 型槽中的流动速率明显快于普通的粘性流动铺展, 同时也可看出, 粗糙度对金属/金属非反应性润湿体系具有重要的影响。

2.3 AgCu28 合金在粗糙表面润湿时的驱动力

通过对 AgCu28/Cu 的润湿动力学的分析可以看出, 对金属/金属非反应性高温润湿体系, 润湿动力学规律与低温惰性润湿体系相似, 因此此类润湿体系的润湿驱动力也可借鉴低温润湿体系的规律。同时也可以看出, 金属液体在粗糙表面润湿时, 流动模式有两种, 即在表面上液滴的自然铺展和在微观 V 型槽内的毛细流动, 因此金属液体在粗糙表面润湿时驱动力来源也有两部分。首先是液滴在基体表面的铺展, 其驱

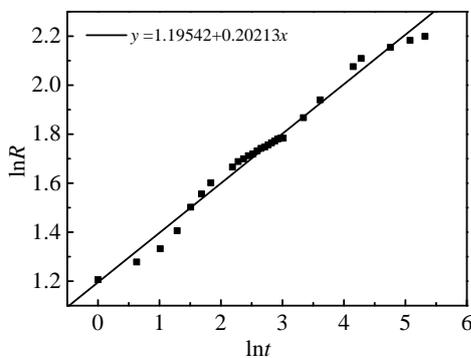


图 6 AgCu28 合金在光滑的 Cu 基体表面润湿的动力学曲线

Fig.6 Wetting kinetic of non-reactive AgCu28 alloy on smooth Cu substrate

动力可以由杨氏方程推导而来,如式(3)所示^[13]。

$$F_d(t) = \sigma_{SV} - \sigma_{SL} - \sigma_{LV} \cos \theta(t) \quad (3)$$

其中 σ_{ij} 是润湿体系的特征表面能, $\theta(t)$ 为 t 时刻的润湿角。其次是液体在微观 V 型槽流动时的力学平衡,可以用式(4)表示^[20]。

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = F_\gamma - f_\mu \quad (4)$$

其中,公式左侧为牛顿力表达式,右侧 F_γ 为表面张力产生的驱动力, F_μ 为液体粘滞阻力。对一个半径为 r 的毛细管来说, Rideal 等人^[30]通过 Poiseuille 流动得到流动阻力 $F_\mu = 8\pi\mu z dz/dt$, 其中 μ 为液体的粘度,而表面张力驱动力为 $2\pi r\gamma \cos\theta$, 其中 γ 为液体的表面张力。

综上所述,对于金属/金属非反应性润湿体系,相比光滑表面,金属液体在粗糙表面铺展时,存在一种额外的毛细管力驱动液体的流动,从而实现更小的最终润湿角和更大的铺展面积,因此对非反应性高温润湿体系,粗糙度的存在有助于促进润湿。

3 结 论

1) 粗糙度能促进金属/金属非反应性润湿体系的润湿性能,其润湿半径随粗糙度 R_a 的增加而线性增加,润湿角随粗糙度的增加首先逐渐减小,最后趋近于一个最小值。

2) 当金属液体在粗糙表面润湿时,粗糙表面可看做相互连通的微观 V 型槽组成的网络结构,因此其润湿模型可分为基体表面的粘性流动和微观 V 型槽内的毛细流动两种,这两部分的润湿动力学均遵循 $R(t)-t^n$ 的关系,当液滴在固体表面润湿时, $n=1/10$ 或 $n=1/5$,当液体在微观 V 型槽内流动时, $n=1/2$ 。

3) 与在光滑表面的润湿相比,金属液体在粗糙表面润湿会存在一种额外的毛细管力,在此驱动力作用下,金属液滴的润湿速度更快,铺展面积更大,从而促进金属/金属润湿体系的润湿性。

参考文献 References

- [1] Protsenko P, Terlain A, Traskine V *et al. Scripta Mater*[J], 2001, 45(12): 1439
- [2] Zhou X B, De Hosson J T M. *Acta Mater*[J], 1996, 44(2): 421
- [3] Lai Q Q, Zhang L, Eustathopoulos N. *Acta Mater*[J], 2013, 61(11): 4127
- [4] Apel-Paz M, Marmur A. *Colloids Surf A*[J], 1999, 146(1): 273
- [5] Hitchcock S J, Carroll N T, Nicholas M G. *J Mater Sci*[J],

1981, 16(3): 714

- [6] Liu W, Sekulic D P. *Langmuir*[J], 2011, 27(11): 6720
- [7] Kumar G, Prabhu K N. *Adv Colloid Interface Sci*[J], 2007, 133(2): 61
- [8] Eustathopoulos N, Nicholas M G, Drevet B. *Wettability at High Temperatures*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1999: 56
- [9] Camel D, Tison P, Garandet J P. *Eur Phys J Appl Phys*[J], 2002, 18(03): 201
- [10] Protsenko P, Garandet J P, Voytovych R *et al. Acta Mater*[J], 2010, 58(20): 6565
- [11] Barbangelo A, Sangiorgi R. *Mater Sci Eng A*[J], 1992, 156(2): 217
- [12] Yin L, Chauhan A, Singler T J. *Mater Sci Eng A*[J], 2008, 495(1): 80
- [13] Eustathopoulos N. *Acta Mater*[J], 1998, 46(7): 2319
- [14] Wenzel R N. *Ind Eng Chem*[J], 1936, 28(8): 988
- [15] Shuttleworth R, Bailey G L J. *Discuss Faraday Soc*[J], 1948, 3: 16
- [16] Dettre R, Johnson R. *Adv Chem Ser*[J], 1963, 43: 112
- [17] Huh C, Mason S G. *J Colloid Interface Sci*[J], 1977, 60(1): 11
- [18] Eick J D, Good R J, Neumann A W. *J Colloid Interface Sci*[J], 1975, 53(2): 235
- [19] Johnson R E, Dettre R H. *Surf Colloid Sci*[J], 1969, 2: 85
- [20] Rye R R, Mann J A, Yost F G. *Langmuir*[J], 1996, 12(2): 555
- [21] Yost F G, Michael F R, Eisenmann E T. *Acta Metall Mater*[J], 1995, 43(1): 299
- [22] Huh C, Scriven L E. *J Colloid Interface Sci*[J], 1971, 35(1): 85
- [23] Tanner L H. *J Phys D Appl Phys*[J], 1979, 12(9): 1473
- [24] Blake T D, Haynes J M. *J Colloid Interface Sci*[J], 1969, 30(3): 421
- [25] Heine D R, Grest G S, Webb III E B. *Phys Rev E*[J], 2003, 68(6): 061 603
- [26] Voué M, De Coninck J. *Acta Mater*[J], 2000, 48(18): 4405
- [27] Webb III E B, Grest G S, Heine D R *et al. Acta Mater*[J], 2005, 53(11): 3163
- [28] Rye R R, Yost F G, O'Toole E J. *Langmuir*[J], 1998, 14(14): 3937
- [29] Yost F G, Rye R R, Mann Jr J A. *Acta Mater*[J], 1997, 45(12): 5337
- [30] Rideal E K. CVIII. *Phil Mag J Sci*[J], 1922, 44(264): 1152

Effect of Roughness on Wettability of Metal/Metal Non-Reactive Wetting System

Wu Mao¹, Chang Lingling², He Xinbo¹, Qu Xuanhui¹

(1. Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2. Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of substrate roughness on wettability of non-reactive wetting and compound forming wetting systems were investigated by a sessile drop technique at high temperature. The AgCu28/Cu system was selected. Results show that the existence of roughness promotes wetting and spreading significantly. With the increase of roughness (R_a), the contact angle decreases gradually first and then approaches to a constant value, while the drop base radius increases linearly. Spreading of the liquid alloy on rough surface combines two modes: on top of the rough surface and inside the capillary grooves. The wetting kinetics for both modes follows the power law relationship. The driving force of flowing on the top of the rough surface obeys the basic Young's equation, while an additional driving force of capillary force exists when flowing inside the micro V-grooves, which results in a decrease in final contact angle and consequently a better wettability.

Key words: roughness; non-reactive wetting; wettability; contact angle; drop base radius

Corresponding author: Wu Mao, Ph. D., Associate Professor, Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, P. R. China, Tel: 0086-10-82377286, E-mail: wumao@ustb.edu.cn