

超声作用下 Sn-Ag-Ti(-Al)活性钎料在石墨表面的铺展行为

俞伟元, 颜泽华, 刘新亚, 刘庭宾

(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, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 研究了锡基活性钎料在多孔石墨表面的润湿铺展过程, 采用高速摄像机对超声波作用下钎料铺展过程的外部特征进行了捕捉, 结合超声波在石墨表面传播特性以及钎焊接头界面微观形貌, 对超声波作用下锡基活性钎料在石墨表面铺展过程进行了详细描述, 分析了超声波在铺展过程中起到的作用, 研究了影响钎料铺展的因素。结果表明, 在钎焊过程中加以超声波辅助, 能实现活性钎料在石墨表面的铺展。与刚性基体不同的是超声波在石墨表面振幅衰减很快, 这使得超声波作用下的声致铺展作用在石墨表面很难进行, 但随着石墨表面的孔洞被钎料填充, 振幅衰减逐渐减小, 声致铺展作用逐渐加强, 在超声波功率足够大的情况下, 液态钎料可以在石墨表面铺展。钎料表面氧化膜是阻碍钎料铺展的关键因素, 通过施加超声波可去除钎料表面氧化膜促进钎料铺展。

关键词: 石墨; 活性钎料; 铺展; 超声波振动

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)09-2881-07

石墨具有密度小, 导热性能优良等特点, 该材料与金属连接而成的部件, 在换热器, 热管理器件, 电子行业, 尤其是太阳能电站有广泛的应用前景。但由于石墨与金属的物理及化学特性相差巨大, 所以金属与石墨的连接很难用熔焊的方法进行制造, 只能采用钎焊的方法进行连接。在钎焊时液态金属钎料与碳材的润湿性对于接头的形成起到至关重要的作用。乌克兰国家科学院材料问题研究所的 Naidich 等人详细研究了液态金属在石墨及金刚石表面的润湿行为, 表明大多数液态金属在石墨表面接触角均大于 90° , 都不润湿石墨^[1]。因此也不能获得金属与石墨的优质接头。在钎焊过程中附加超声波可实现液态钎料在不润湿固体表面的铺展, 表现出“声致铺展”特性^[2], 使得超声波钎焊可以在非真空不使用钎剂的条件下实现对难润湿材料的焊接^[3-6], 因此受到国内外学者广泛关注, 纷纷对此展开研究, 取得了一定的成果。Xu^[7]等采用 Sn 基钎料, 研究了液态钎料在铝合金表面的声致铺展机理。研究表明, 超声铺展驱动力为声波产生的压力与弯曲液面的附加压力差, 该压力差的周期性变化导致钎料的铺展为周期性的扩张-回缩交替往复过程。Y. X. Li^[8]在对超声波作用下 Sn 与 Al 的界面接合机理的研究中指出, 超声波作用下 Sn 在

Al_2O_3 表面铺展后界面润湿角仍大于 90° , 体系为不润湿状态; 对体系铺展前后自由能变化进行计算, 认为超声波能量是钎料能在 Al 氧化膜表面铺展的必要条件。P. Deepu^[9]在研究超声驻波作用下固体表面液滴的震荡过程中, 指出铺展速率与液体的粘度成反比, 粘度越大, 铺展速率越小。Z. W. Xu^[10]采用超声波辅助钎焊实现了铝合金和 Al_2O_3 的连接。2007 年德国学者 Wielage 采用 Sn 基复合材料作为填充材料超声钎焊铝基复合材料^[11]。

以上研究都认为“声致铺展”是实现液态钎料在不润湿固体表面铺展的主要原因。上述研究都是基于刚性基材和不宜氧化钎料, 但对于多孔性石墨类吸声材料和易氧化钎料, 在超声波作用下钎料的铺展机理与刚性材料有很多不同, 但这方面的研究目前还未见报道, 因此有必要开展这方面的研究工作。本研究进行了 Sn-Ag-Ti(-Al) 活性钎料在多孔石墨表面的润湿铺展实验, 采用高速摄像机对超声波作用下钎料铺展过程的外部特征进行捕捉, 结合超声波在石墨表面传播特性以及钎焊接头界面微观形貌, 对超声波作用下 Sn-Ag-Ti(-Al) 活性钎料在石墨表面铺展过程进行详细描述, 分析超声波在铺展过程中起到的作用, 研究影响钎料铺展的因素。

收稿日期: 2017-09-06

基金项目: 国家自然科学基金(51465032)

作者简介: 俞伟元, 男, 1973 年生, 博士, 教授, 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, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976026, E-mail: yuwei yuan@sina.com

1 实 验

试验所用的材料是工业石墨,其孔隙率约为 10%,弹性模量为 10~15 GPa。将其加工成尺寸为 70 mm×40 mm×8 mm 的试板。试验采用自制的 Sn5Ag8Ti 和 Sn5Ag2Ti1Al 活性钎料,钎料成分如表 1 所示。这 2 种钎料的活性成分都为 Ti 元素,Ti 与石墨能反应生成 TiC,生成的 TiC 金属间化合物能改善液态钎料与石墨基体的润湿性,促使钎料在石墨表面润湿铺展。活性钎料采用纯度为 99.9%的 Sn、Ag、Ti 和 Al 金属块,在真空高频感应炉中经过反复熔炼 3 次制得。随后将钎料锭制成直径为 4 mm 钎料球待用。实验过程中,将超声波变幅杆加载至距石墨一端边缘 10 mm 处,将预先制备的钎料球放置在石墨板表面距超声波变幅杆 25 mm 的中心处。将高速摄像机放置于钎料的侧面以记录钎料铺展的过程,拍摄速度为 500 帧/秒,试验示意图如图 1 所示。实验温度为 723 K,待钎料熔化为球状液滴后,加载超声波,超声波频率为 20 kHz,超声波作用时间分别为 1 和 5 s,超声波振幅为 15 μm。加载超声波的同时开启高速摄像,记录钎料在石墨板表面铺展过程。实验结束后,将试样空冷至室温,将试样沿铺展方向切开,通过标准金相研磨程序加工成金相试样,用光学显微镜和扫描电镜对钎焊界面和铺展前沿进行观察和分析。

2 结果与分析

表 1 Sn-Ag-Ti 活性钎料成分

Table 1 Chemical composition of the Sn-Ag-Ti active solder (wt/%)

Solder	Sn	Ag	Ti	Al
Sn5Ag8Ti	87	5	8	-
Sn5Ag2Ti1Al	92	5	2	1

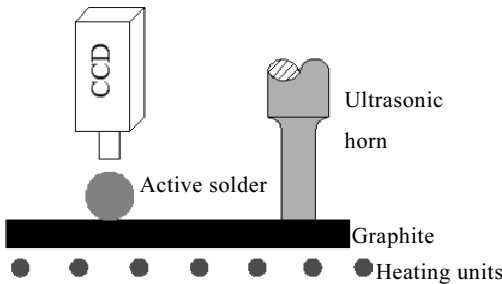


图 1 动态铺展实验示意图

Fig.1 Schematic of dynamic spreading experiment

2.1 超声波振幅在石墨表面的分布特征

超声波辅助钎焊中,无论钎料在基材表面铺展、填缝或是空化作用去除氧化膜过程,超声波均是由变幅杆传入基材后经过在基材中的传播再由基材传入液态钎料。超声激励下固体基材表面振幅的变化将直接影响传入液态钎料中的声压强度,因而对随后钎料在基材表面的铺展运动和空化作用均会产生重大的影响。因此,本实验首先研究了超声波在石墨表面的振幅变化规律。图 2 是超声波在石墨表面振幅分布特征计算机模拟结果。图中 0 点是超声波加载位置,从图中可以看出随着超声波在石墨表面传播,超声波振幅快速衰减,在距加载位置 30 mm 处超声波振幅几乎衰减为零,这与超声波在金属和陶瓷上的衰减规律有很大不同^[12]。

2.2 超声波作用下液态钎料在石墨表面的铺展行为与特征

图 3 为 Sn5Ag8Ti 和 Sn5Ag2Ti1Al 钎料在石墨表面铺展过程高速摄影照片。在钎料熔化初期,Sn5Ag8Ti 钎料表面生成了金黄色的氧化膜,而 Sn5Ag2Ti1Al 钎料呈银白色。随后,在超声波的作用下,两种钎料的氧化膜都在超声波传播的反方向处破裂,并沿着此方向向前铺展,但铺展过程非常缓慢。超声波作用 60 ms 以后,在超声波传播正方向 Sn5Ag2Ti1Al 钎料氧化膜破裂,钎料沿着超声波传播的正方向快速铺展。而 Sn5Ag8Ti 钎料在整个实验过程中仅沿着超声波传播的反方向有少量铺展,当将超声波的振幅增大至 15 μm 时,在超声波传播正方向 Sn5Ag8Ti 钎料氧化膜开始破裂,钎料沿着超声波传播的正方向铺展(如图 3 所示)。但其铺展的距离和铺展的速度都远小于 Sn5Ag2Ti1Al 钎料,图 4 是 2 种钎料铺展长度和速度对比图。

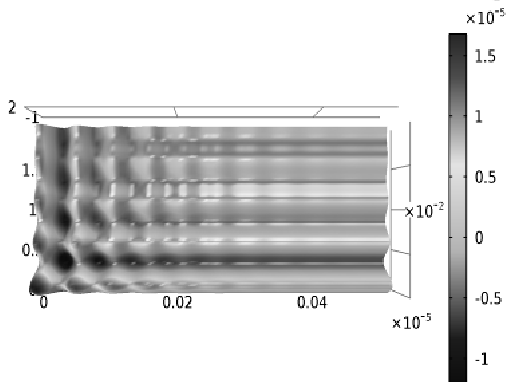


图 2 超声振幅在石墨表面分布特征 (723 K)

Fig.2 Distribution characteristics of ultrasonic amplitude on the graphite surface at 723 K

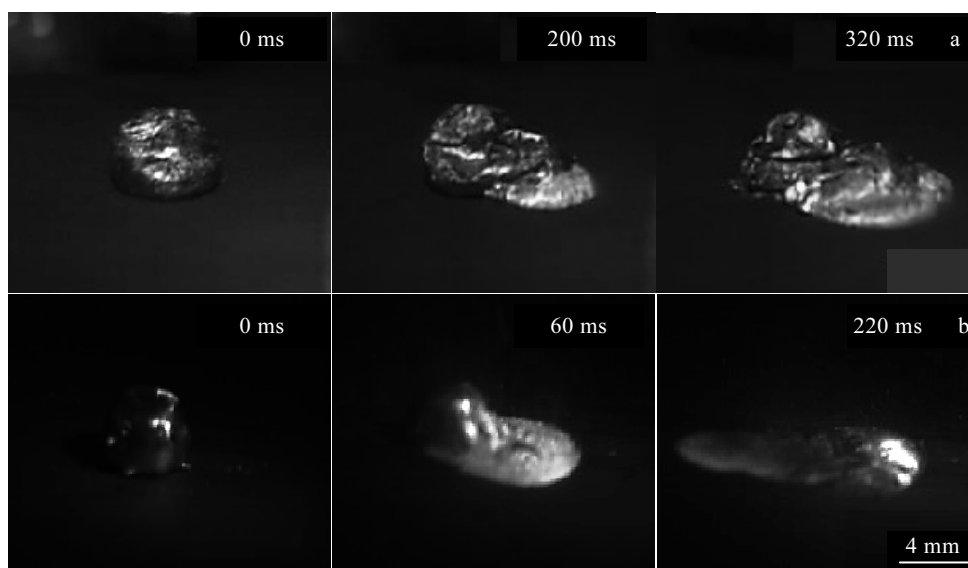


图 3 2 种钎料熔滴在石墨表面的铺展形貌

Fig.3 Spreading morphology of the two kinds of solder droplets on the graphite surface : (a) Sn5Ag8Ti and (b) Sn5Ag2Ti1Al

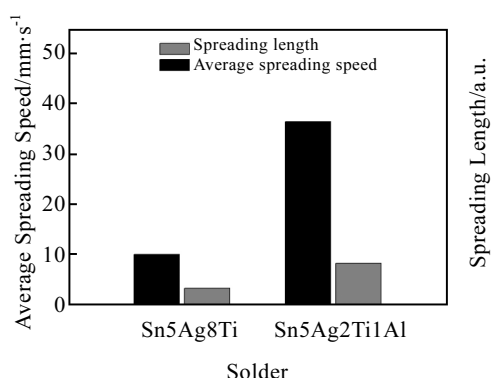


图 4 2 种钎料在石墨表面的平均铺展速度及铺展距离

Fig.4 Average spreading velocity and distance of the two kinds of solders on the graphite surface

从图 3 可以看出, 锡基活性钎料在大气条件下加热时, 表面生成了氧化膜, 这层氧化膜将钎料包裹住, 使其不能铺展流动。当施加超声波后, 石墨试件表面的超声波振动传播到钎料液滴内部, 液体内的声压产生交替变化, 在声压的负压相中, 当负压的峰值大到可以克服液体分子之间的结合力, 液体将被拉断形成空腔, 即产生空化气泡, 在随后的正压相的压缩力作用下, 空泡闭合破裂, 在气泡闭合时液体间相互碰撞产生强大的冲击波, 产生空化作用^[13], 使得钎料表面的氧化膜破碎, 从而促进钎料的润湿铺展。从空化作用产生的过程可以看出, 声负压值的大小至关重要, 只有超声波振幅超过一定值时钎料才可在试件表面润湿铺展^[14]。从图 2 可以看出, 在超声波传播的方向, 随着传播距离加长, 超声波在石墨表面的声压迅速减

小, 变幅杆处的声压要比远离变幅杆处的声压大很多。所以靠近变幅杆处的氧化膜首先被超声波破碎, 从而使得钎料沿着超声波传播的反方向铺展, 但由于钎料铺展的方向与超声波传播的方向相反, 因此钎料铺展的长度和铺展的速度都比较小。但随着超声波作用时间的延长和增加超声波振幅, 远离变幅杆处的钎料氧化膜也被破碎, 钎料破膜而出, 开始铺展, 由于铺展方向与超声波传播方向相同, 因此铺展速度很快。

L. Ma 等人的研究表明, 在超声波作用下钎料在金属材料表面的铺展过程中伴随着雾化现象, 铺展和雾化周期性发生, 而且雾化现象最易发生在向前铺展的三相界面处^[15]。但本研究结果表明, 活性钎料在石墨表面的雾化特性明显区别于金属和陶瓷等非多孔材料, 呈现出其特有的形式, Sn5Ag2Ti1Al 钎料在石墨表面的铺展过程如图 5 所示。钎料在石墨表面铺展时也有雾化现象, 并且铺展和雾化也有一定的周期性, 但雾化并不是发生在向前铺展的三相界面处, 而是发生在已铺展开的钎料表面无石墨粉末覆盖处。如图 5 所示, 在超声波作用 100 ms 时钎料中心发生明显雾化, 140 ms 时雾化效应消失, 180 ms 时再次出现雾化, 直至钎料铺展结束。为分析产生这种现象的原因, 对铺展后钎料与基材的界面形貌进行了研究。

2.3 超声波作用下钎料与基材的界面组织

将超声波作用 1 s 钎料铺展后的试样沿超声波传播的方向切开, 并通过金相显微镜观察钎料与石墨的界面, 如图 6 所示。从图可以看出, 在近变幅杆处石墨孔洞在超声射流作用下被填充, 而在变幅杆远端仍

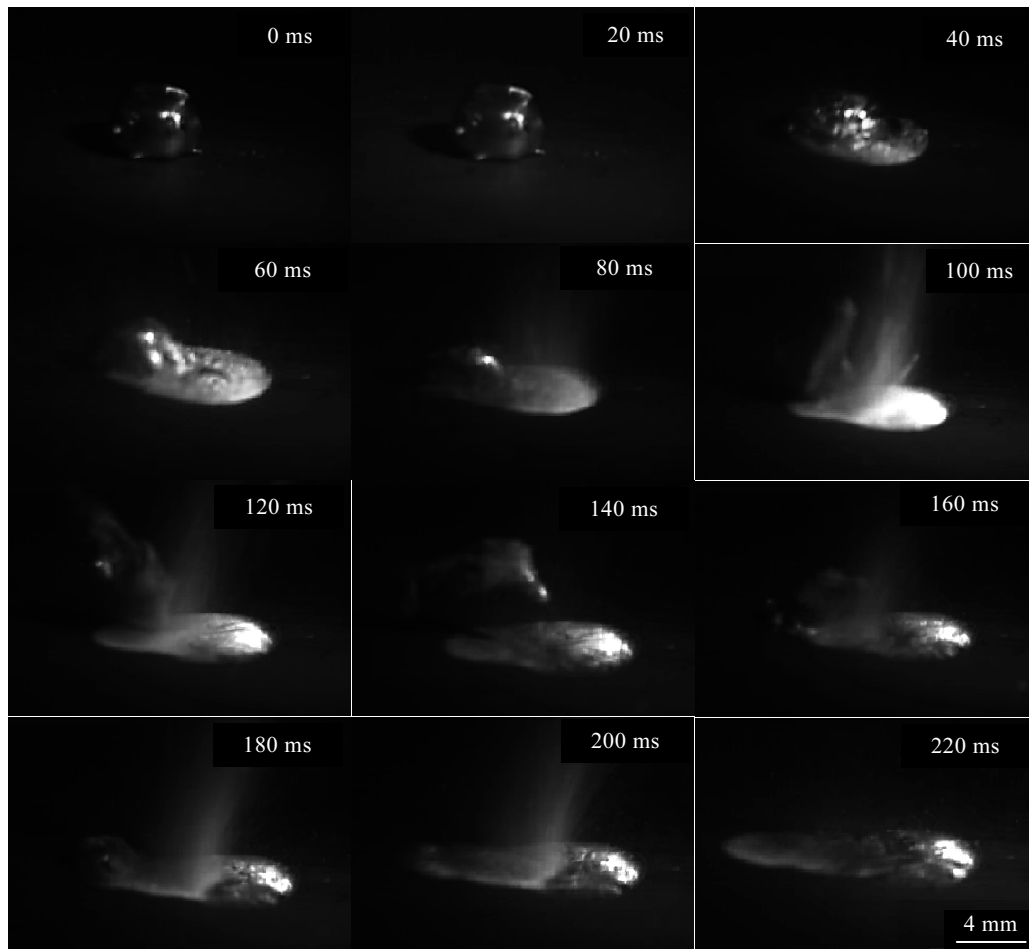


图 5 Sn5Ag2Ti1Al 钎料在石墨表面的铺展过程

Fig.5 Dynamic spreading process of the Sn5Ag2Ti1Al solder on the graphite surface

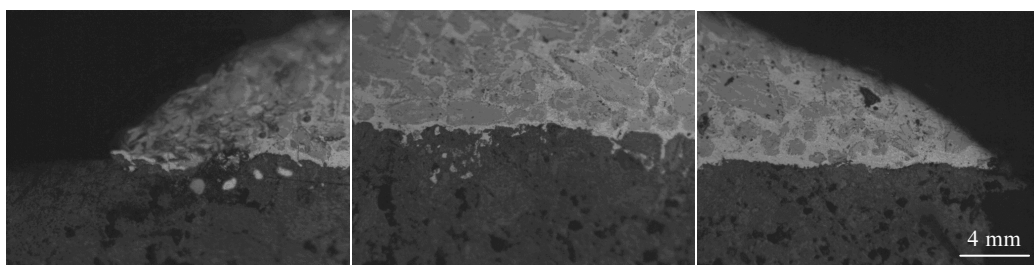


图 6 超声波作用 1 s 时钎料与石墨界面形貌

Fig.6 Interfacial morphology between solder and graphite under the effects of ultrasonic for 1 s

然有孔洞存在。图 7 是超声波作用 5 s 时钎料与石墨界面照片,从图中可以看出变幅杆远端石墨的孔洞也被钎料填充。

图 8a 是钎焊界面微观组织形貌。从图中可以看出,在超声波作用下石墨表面的孔洞已经被钎料填充。图 8b 是图 8a 中 Ti 元素的分布图,从图中可以看出界

面上并无钛元素的聚集,表明钎料中的活性元素 Ti 并未与石墨发生反应。在以往的研究表明,活性钎料在基材表面的润湿是“反应润湿”,以本研究对象看,如果 Ti 与 C 反应,生成 TiC 则改变了界面组织, TiC 与 Sn 具有较好的润湿性,能提供铺展所需的界面张力,促使钎料铺展。但本实验并未发现界面有 TiC 生



图7 超声波作用5 s时钎料与石墨界面形貌

Fig.7 Interfacial morphology between solder and graphite with the effects of ultrasonic for 5 s

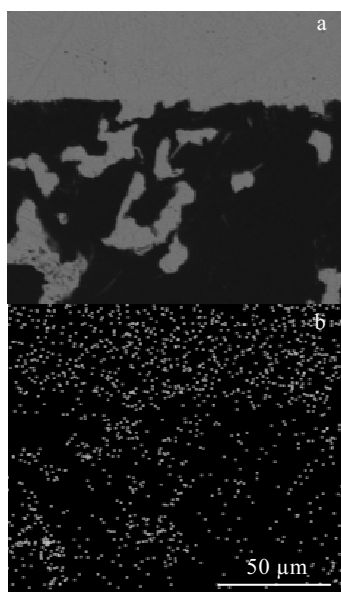


图8 超声波作用下钎焊界面微观形貌和Ti元素分布

Fig.8 Interfacial micrograph (a) and Ti element distribution (b) between solder and graphite with the effects of ultrasonic

成, 而钎料也发生了铺展。所以本研究的活性钎料发生了在超声波作用下的“非反应润湿”, 是一种声致铺展。Lin Ma^[7]等人研究表明, 超声铺展驱动力为声波产生的压力与弯曲液面的附加压力差, 该压力差的周期性变化导致钎料的铺展为周期性的扩张-回缩交替往复过程。

石墨属于多孔材料, 石墨中的孔隙对超声波振幅的衰减相当明显, 在液态钎料中部, 由于声致填隙和钎料的润湿, 使大部分孔隙被钎料填充, 相比铺展前沿, 基体更为密实, 对声波的衰减小于铺展前沿, 因此在超声波作用下液态发生拉伸/收缩而发生雾化, 雾化后液态金属回流, 雾化现象消失, 在下一个声波周期内重复这一个过程。

2.4 钎料表面氧化膜对铺展性的影响

本研究超声波作用下的钎料铺展行为与文献报道的有很多不同。活性钎料因为含有活性元素, 极易发生氧化, 因此通常是在真空中进行焊接, 而本研究是在大气条件下进行实验, 图9是超声波作用不同时间时钎料表面氧化膜的形貌。随着超声波作用时间的延长, Sn5Ag8Ti钎料表面的氧化膜的颜色越来越丰富, 而且越来越厚, 而Sn5Ag2Ti1Al钎料表面的氧化膜颜色和厚度都没有发生改变。氧化膜的生成与温度有关, 在大气条件下Sn5Ag8Ti活性钎料的氧化膜结构及形成过程在文献[15]中被详细阐述。研究中发现Sn5Ag8Ti钎料表面易生成非致密性氧化膜, 容易发生继续氧化, 但随着保温时间的延长, 钎料表面氧化膜的颜色不再发生改变^[16]。但在本实验中, 由于超声波的作用, 钎料表面一直处于波动状态, 这就使得氧容易与钎料反应, 加剧钎料的氧化。伴随着氧化的加剧, 钎料表面氧化皮的颜色随着超声波作用时间的增加而变得更加丰富, 氧化膜的厚度也越来越厚。而对于Sn5Ag2Ti1Al钎料, 其表面生成的Al₂O₃氧化膜非常致密, 阻碍了钎料与氧的接触, 可防止钎料进一步的氧化, 因此钎料更容易在超声波作用下润湿铺展。

3 超声波作用下活性液态钎料的铺展润湿机理

从以上研究结果可以看出, 氧化膜是阻碍钎料铺展的重要因素。图10为超声波作用下钎料在石墨表面铺展过程示意图。如图10a所示, 在钎焊初期钎料被包覆在氧化膜内, 当振幅不够大时, 钎料仅仅在氧化膜内做周期性振荡, 在氧化膜表面形成表面波纹, 钎料不能铺展。当振幅足够大时, 空化效应产生的冲击波击碎氧化膜(如图10b所示)。石墨为多孔性材料, 吸震作用较强, 在传播过程中超声波衰减严重(如图2所示), 因此氧化膜的破碎首先发生在距离超声波变幅杆最近的地方, 这一点与刚性金属及陶瓷中的传播有很大不同。如图10c所示, 当钎料三相区前沿表面氧化膜破裂后, 钎料金属在超声附加力的作用下向前

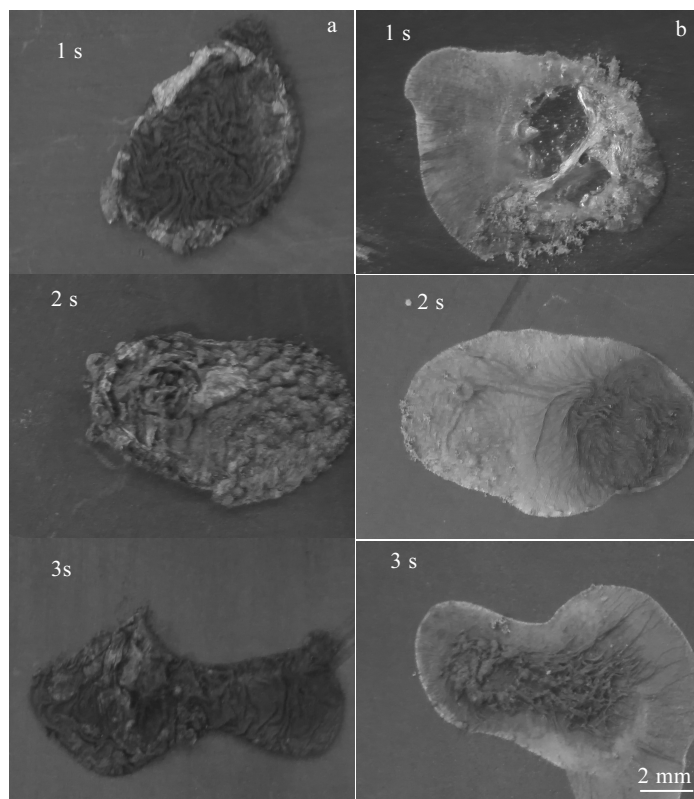


图 9 超声波作用不同时间时钎料表面氧化膜形貌

Fig.9 Oxide film morphologies of a solder droplet with the effects of ultrasonic for different time: (a) Sn5Ag8Ti and (b) Sn5Ag2Ti1Al

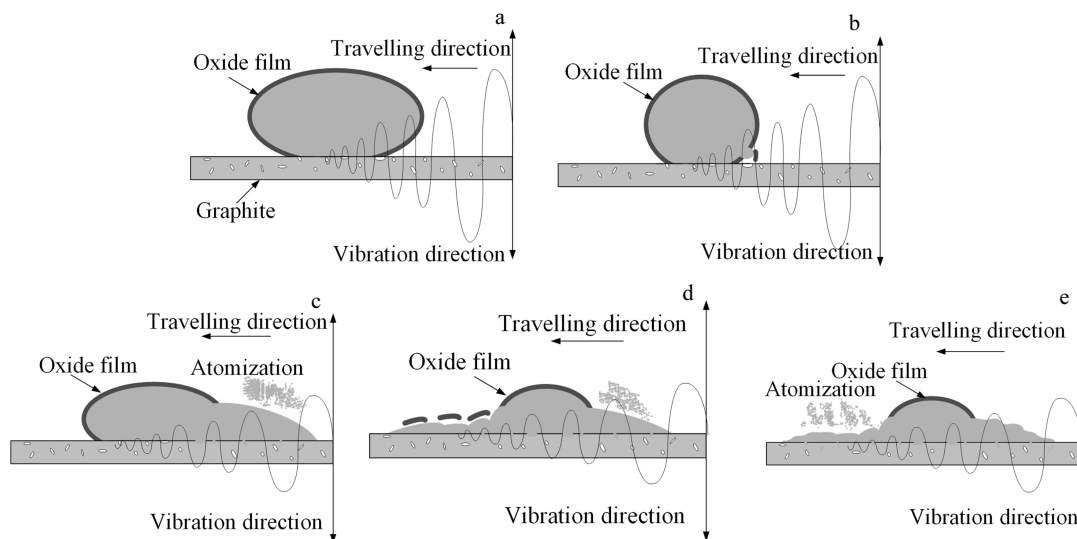


图 10 超声波作用下钎料在石墨表面铺展过程示意图

Fig.10 Spreading schematic of solder droplet on the surface of graphite with ultrasonic action: (a) Solder cannot spread out, (b) oxide film is smashed, (c) solder spreading-flow expansion, (d) holes are filled-amplitude gradually strengthened, and (e) intense atomization

铺展。随着压力梯度的逐渐增大，当液滴内部指向三相界面方向的超声附加压力梯度大于液体表面的表面附加力时，界面处液体突破表面张力的限制，冲出界面向前发生扩张流动，此时伴有雾化现象。界面前沿

呈回缩运动但由于超声附加压力梯度正负半波的不对称性，分子之间斥力以及摩擦力的阻碍，使钎料液滴无法回缩至原始位置。但由于铺展方向与超声附加压力梯度方向相反，因此铺展速度较慢，且铺展距离较

短。随着钎料在石墨基材表面的铺展, 在超声声致填缝和润湿作用下, 石墨板与钎料接触的孔洞被钎料填充, 促进了超声波在基板中的传播, 减少了超声波的衰减, 随着孔洞的消失, 超声波也能传播到左侧前沿, 并且振幅逐渐加强, 如图 10d 所示。当振幅足够大时, 空化效应产生的冲击波击碎氧化膜, 钎料金属在超声附加力的作用下向前铺展, 由于铺展方向与超声附加压力梯度方向相同, 因此铺展速度较快, 且铺展距离较长。随着超声时间的延长, 钎料不断的发生向前铺展和向后回缩的运动, 且由于受力的不对称而宏观上发生向前铺展。随着铺展面积的增大, 液层变薄, 使钎料表面发生雾化的区域及强度逐渐增加。当钎料铺展达到一定程度后, 石墨孔洞被大量填充, 超声波衰减减弱, 此时整体液层大面积发生剧烈雾化作用而造成钎料的大量损耗 (如图 10e 所示)。

4 结 论

1) 石墨是多孔减震材料, 超声波在石墨表面振幅衰减很快, 这使得超声波作用下的声致铺展作用在石墨表面很难进行, 但随着石墨表面的孔洞被钎料填充, 振幅衰减逐渐减小, 声致铺展作用逐渐加强, 在超声波功率足够大的情况下, 可在石墨表面进行铺展。

2) 钎料表面氧化膜是阻碍钎料铺展的关键因素, 通过施加超声波可去除钎料表面氧化膜促进钎料铺展, 氧化膜的种类和厚度是影响超声波破膜的关键因素, 改变钎料成分可以减少氧化膜。

参考文献 References

[1] Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью

алмаза и графита[M]. ЮВ Найдич, ГА Колесниченко- Киев: Наукова думка, 1967: 245

- [2] Xu Z W, Yan J C *et al. Scripta Mater*[J], 2005, 53(7): 835
- [3] Li Yuanxing, Zhu Zongtao, He Yongpan *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2016, 238(9): 15
- [4] Yu Weiyuan, Liu Senhui, Liu Xinya *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2015, 221(2): 285
- [5] Chen Xiaoguang, Yan Jiuchun, Ren Sichao *et al. Materials Letters*[J], 2013, 105(8): 120
- [6] Ji Hongjun, Li Mingyu, Lu Yongfei *et al. Journal of Materials Processing Technology*[J], 2012, 2120(9): 1885
- [7] Xu Zhiwu, Ma Lin, Yan Jiuchun *et al. Materials Chemistry and Physics*[J], 2014, 148(6): 824
- [8] Li Y X, Leng X S, Cheng S *et al. Materials and Design*[J], 2012, 40: 427
- [9] Deepu P, Saptarshi Basu, Abhishek Saha *et al. Applied physics Letters*[J], 2012, 101(14): 1269
- [10] Xu Z W, Yan J C. *Scripta Mater*[J], 2005, 53(7): 20
- [11] Wielage B, Hoyer I, Weis S. *Welding Journal*[J], 2007, 86(3): 67
- [12] Ma Lin , Xu Zhiwu , Zheng Kun *et al. Ultrasonics*[J], 2014, 54(3): 929
- [13] Ma Daqiu(马大猷). *Acoustic Manual*(声学手册)[M]. Beijing: Science Press, 1983: 176
- [14] Xu Z W, Yan J C, Zhang B Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2006, 415(1-2): 80
- [15] Xu Z, Ma L, Yang J *et al. Welding Journal*[J], 2016, 95(7): 264S
- [16] Yu Weiyuan, Liu Senhui, Liu Xinya *et al. Surface Review and Letter*[J], 2015, 22(3): 1550035-1

Spreading Behaviors of Sn-Ag-Ti(-Al) Active Solder Droplets on the Surface of Graphite by Ultrasonic Vibration

Yu Weiyuan, Yan Zehua, Liu Xinya, Liu Tingbin

(State Key Laboratory of Gansu Province Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The spreading process of a Sn-based active solder droplet was investigated, and the external characteristics of spreading with the effects of ultrasonic were captured by a high-speed camera. The spreading behavior and mechanism of the active solder droplets on the surface of the graphite were studied with the effects of ultrasonic. The results show that ultrasonic amplitude is decayed quickly on the surface of graphite, which makes it impossible for acoustic spreading on the surface of graphite. However, as these holes on the surface of the graphite are filled with solder, amplitude attenuation is decreased, and acoustic spreading function is strengthened gradually. In the case of ultrasonic power which is large enough, the liquid solder can spread on the graphite surface. Solder surface oxide film is the key factor that hinders the solder spreading. The surface oxide film of solder can be removed by ultrasonic vibration.

Key words: graphite; active solder; spreading; ultrasonic vibration

Corresponding author: Yu Weiyuan, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Gansu Province Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976026, E-mail: yuweiyuan@sina.com