

# 铝合金表面液态钎料声致铺展前沿氧化膜行为及其破除机制

许志武<sup>1</sup>, 李政玮<sup>1</sup>, 罗潇雨<sup>1</sup>, 姬书得<sup>2</sup>, 闫久春<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 沈阳航空航天大学, 辽宁 沈阳 110136)

**摘要:** 针对铝合金表面液态钎料声致铺展前沿往往存在氧化膜残留的问题, 采用实验与有限元模拟相结合的方法分析了氧化膜残留的特征、原因, 并提出相应的消除措施。研究发现, 液态钎料声致铺展前沿由于液-气自由表面的影响, 其内部声压值大幅下降、无法形成有效的声空化作用, 导致润湿界面的氧化膜无法去除。改变超声波作用时间、输入振幅、以及钎料成分都不能解决铺展前沿氧化膜残留的问题。通过改变铺展前沿母材表面结构、避免钎料铺展前沿处于自由状态, 可彻底地去除该处润湿界面的氧化膜。本研究对提高超声波涂覆、表面金属化以及超声波钎焊的质量具有重要意义。

**关键词:** 超声波钎焊; 铺展前沿; 氧化膜; 有限元模拟; 消除措施

**中图分类号:** TG453

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2018)11-3426-07

超声波钎焊是将足够强度的超声波能量引入到液态钎料中, 在钎料内部形成声空化效应机械冲击、破坏母材表面的氧化膜, 无需钎剂即可实现液态钎料对母材的润湿结合<sup>[1]</sup>。超声波钎焊技术于 20 世纪 30 年代末诞生后, 引起了钎焊业界的广泛关注, 被普遍认为是替代钎剂钎焊最有前途的方法<sup>[2-4]</sup>。至今, 超声波钎焊已广泛应用于 Al/Cu 导线、印刷电路板等行业, 并在铝合金、铝基复合材料、钛合金、陶瓷等难润湿材料的连接方面显示出突出的优势<sup>[5-8]</sup>。

液态钎料/固体母材润湿界面氧化膜的去除是影响超声波钎焊接头质量的关键问题之一, 因而倍受学者们的关注<sup>[9-12]</sup>。李国栋对比研究了采用钎剂和超声波辅助条件下 Mg 基钎料对 Mg 合金的润湿性, 发现钎剂可彻底去除钎料/母材润湿界面的氧化膜, 使二者接触角为锐角, 钎料发生自由铺展; 超声波作用下液态钎料瞬间发生受迫铺展, 即液态钎料在氧化膜覆盖的基体表面发生铺展, 但随后的声空化效应仅可破除钎料中部润湿界面的氧化膜, 却无法破除铺展起始端和末端润湿界面的氧化膜, 造成这些部位的接触角均远大于钎剂作用下的接触角<sup>[9]</sup>。李远星发现钎焊温度下超声波作用可以使纯 Sn 在 2024Al 的氧化膜上进行铺展, 铺展中心部位 Sn 和氧化膜发生原子间接合, 但

铺展边沿部位的接触角依然为钝角, 呈现为未润湿结合状态<sup>[10]</sup>。Xu 等在考察超声波作用下 Zn-Al 钎料对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒增强铝基复合材料的润湿性时也发现, 即使铺展的中心部位钎料/母材之间发生了冶金结合, 但铺展边沿仍存在较明显的氧化膜残留<sup>[11]</sup>。

通过以上研究可见, 不同材料体系的润湿性在超声波作用下均呈现出一个相似的特征, 即在钎料铺展的前沿/边沿总存在无法去除的氧化膜。该氧化膜的存在必将阻碍钎料与母材之间形成冶金结合, 进而影响母材表面金属化层或者钎焊接头的质量。然而, 目前尚无相关报道对该现象进行深入、系统地研究。因此, 本研究采用实验与仿真结合的方法对该现象进行系统地分析, 以期揭示其成因, 并提出可行的解决方法。

## 1 实验

以 LD10 铝合金为研究对象, 母材标准尺寸为 50 mm×30 mm×3 mm。钎料为近球形的 Sn 基钎料, 包括纯 Sn、Sn-3Cu 和 Sn-9Zn 钎料。钎料铺展试验在自制的超声波钎焊设备上, 其额定工作频率为 20 kHz。钎料铺展过程如图 1 所示。试验过程主要考察超声波作用时间、峰-峰值振幅、声源位置以及钎料成分是否存在导致铺展前沿氧化膜残留的关键因素。

收稿日期: 2017-11-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51574099, 50905044)

作者简介: 许志武, 男, 1978 年生, 博士, 副教授, 哈尔滨工业大学先进焊接与连接国家重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: xuzw@hit.edu.cn

此外, 还根据试验过程建立仿真模型, 采用 Fluent 有限元软件计算液态钎料在铺展过程中内部不同区域的声传播特性, 以推测润湿界面声空化效应形成的特征, 进而探讨润湿界面氧化膜的行为。Fluent 计算的基本过程为: 首先对母材中的声波振动进行模拟; 将钎料位置母材表面的振动数据编译成 UDF 文件加载到 Fluent 模型的下壁面, 进而计算钎料液滴的动态铺展过程。Fluent 计算采用的材料性能参数如表 1 所示。

## 2 超声波作用下液态钎料铺展前沿的微观组织特征分析

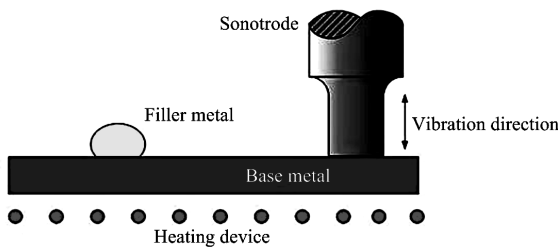


图 1 液态钎料声致铺展试验过程示意图

Fig.1 Schematic of acoustic-induced solder spreading process

钎料/母材润湿界面的氧化膜残留, 极易被归因于实验参数不当。因此, 首先考察了一系列实验工艺参数下液态钎料在固体母材表面铺展过程中氧化膜的行为。

### 2.1 超声波作用时间的影响

图 2、图 3 分别为不同超声波作用时间下纯 Sn 钎料在铝合金母材表面铺展的宏观形貌以及润湿界面微观形貌。该过程采用的超声波振幅为  $8\ \mu\text{m}$ , 加热温度为  $250\ ^\circ\text{C}$ 。从图 2a 中可以看出, 超声波作用 2 s 时钎料可在铝合金母材表面发生较为充分的铺展, 当延长超声波作用时间至 10 s 时, 钎料铺展的面积仅略微增加(图 2b)。

由图 3 可见, 声板与钎料相对距为 25 mm, 超声波作用时间为 2 与 10 s 时钎料铺展前沿的钎料/母材结合界面具有相似的特征, 即钎料/母材的微观接触角均为钝角, 二者结合界面残留有氧化膜, 该氧化膜在超声波作用时间为 2 s 时更为显著; 在钎料铺展的中心部位, 钎料/母材结合界面的氧化膜去除较为彻底, 且以 10 s 条件下的效果更为明显。该实验结果表明: 延长超声波作用时间可以去除钎料铺展中心的氧化膜, 却始终无法完全去除钎料铺展前沿的氧化膜。

表 1 铝合金母材及纯 Sn 钎料的主要性能参数

Table 1 Main property parameters of aluminum alloy and pure Sn

Materials	Surface tension/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	Elastic modulus/ $\text{GPa}$	Poisson ratio	Density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Specific heat/ $\text{J}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$	Heat conductivity/ $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	Viscosity/ $\text{kg}\cdot(\text{m}\cdot\text{s})^{-1}$
LD10	-	73	0.31	2.8	-	-	-
Pure Sn	0.566	-	-	7.31	210	64	0.0028

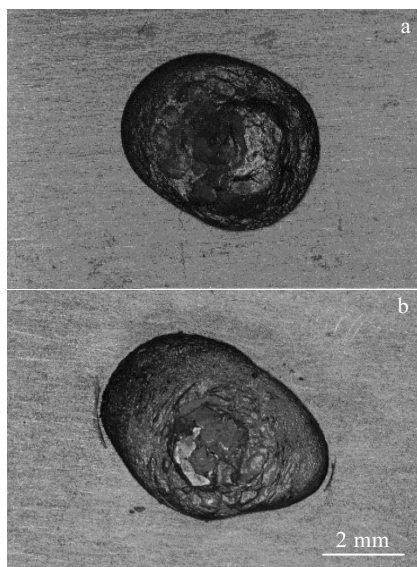


图 2 不同超声波作用时间下钎料铺展的宏观形貌

Fig.2 Macroscopic morphologies of the solder with different ultrasonic exposure time: (a) 2 s and (b) 10 s

### 2.2 超声振幅的影响

超声波在固体母材中传播时由于界面回波反射引起的干涉, 使其在不同位置的振幅强度不一致。考虑到钎料铺展边沿有可能处在振幅较低的位置, 故造成该位置液态钎料中声空化效应不强, 最终导致润湿界面氧化膜残留。本节主要研究通过改变声极与液态钎料的相对位置来提高输入振幅强度以检验母材表面的振动强度对铺展前沿氧化膜残留的影响。该过程中采用纯 Sn 钎料, 超声波作用时间 2 s, 加热温度  $250\ ^\circ\text{C}$ 。

图 4 为母材宽度不变、改变声极与钎料的相对距离所得钎料/母材结合界面的微观组织形貌。图 4a 与 4b 为声极与钎料相距 85 mm 时所得结果, 图 4c 与 4d 中声极与钎料相距 55 mm。结合图 3、图 4 可以看出, 在声极输入振幅同为  $8\ \mu\text{m}$  的条件下, 声极与钎料相对位置发生变化时液态钎料在母材表面铺展的宏观形态差别不大, 铺展前沿钎料/母材界面的氧化膜依然存在。相比之下, 当声极与钎料的距离最小(如图 3)时, 钎料/母材结合界面氧化膜去除得最彻底。在保持该距离

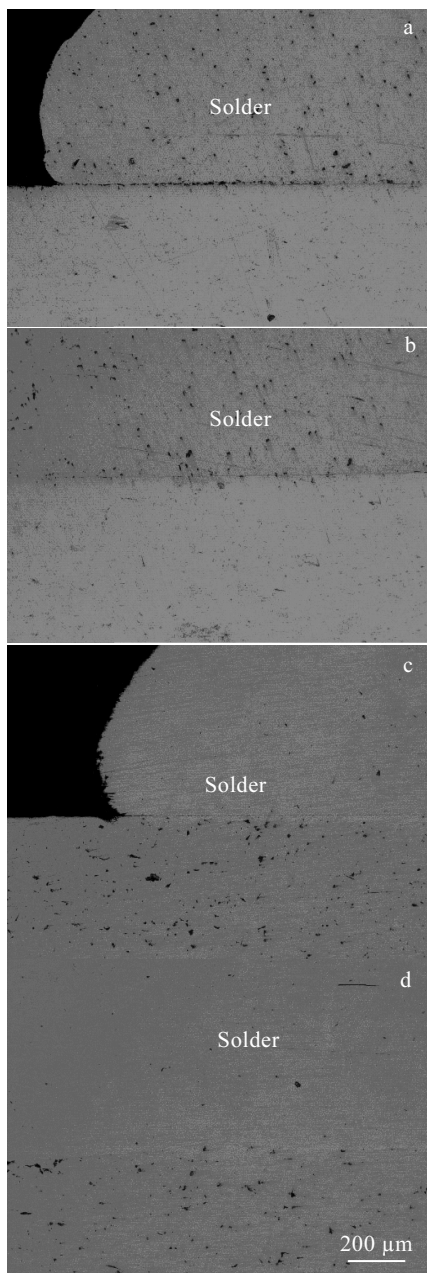


图 3 不同超声波作用下钎料/母材界面的微观组织特征  
 Fig.3 Microstructures of the solder/base material interface at different ultrasonic exposure times: (a, c) solder head; (b, d) central region; (a, b) 2 s; (c, d) 10 s

条件下增加声极的输入振幅，所得结果如图 5 所示。从宏观形貌来看，当声极输入振幅增加之后，液态钎料的铺展更加充分。但当输入振幅达到 12 μm 时，液态钎料在铺展过程中发生了严重的雾化现象，钎料损失严重，母材表面残存的钎料减少，而且铺展形状变得不规则，如图 5c、5d 所示。从钎料/母材结合界面

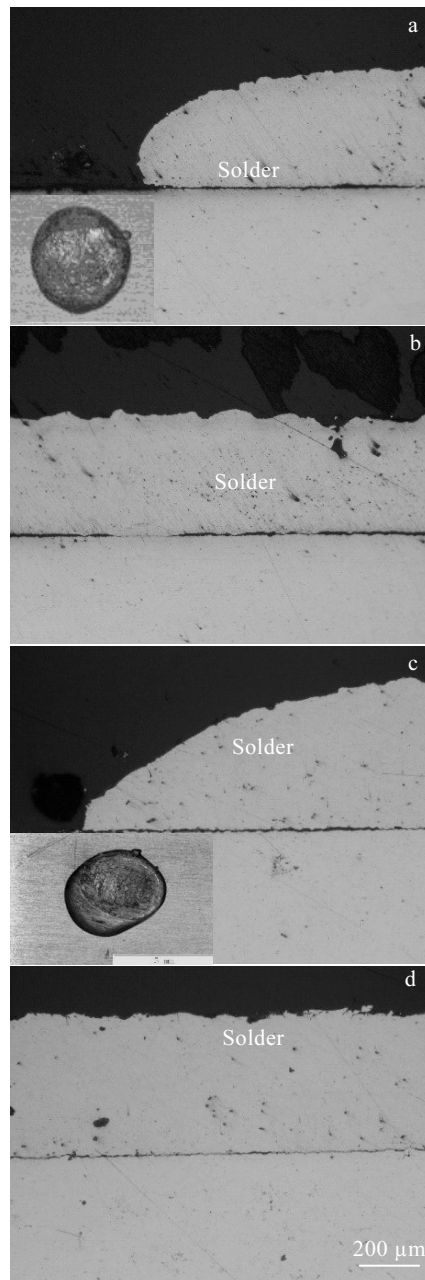


图 4 不同声极与钎料相对距离的钎料/母材界面微观组织  
 Fig.4 Microstructures of the solder/base material interface with different distances to the sonotrode: (a, c) solder head; (b, d) central region; (a, b) 85 mm; (c, d) 55 mm

的微观组织来看，提高输入振幅也无益于铺展前沿润湿界面氧化膜的去除。

### 2.3 钎料成分的影响

前期的研究发现，液态钎料中的合金元素对氧化膜的去除具有重要的辅助作用<sup>[11, 12]</sup>。为了确定铺展前沿残留的氧化膜是否与钎料中所包含的合金元素有无

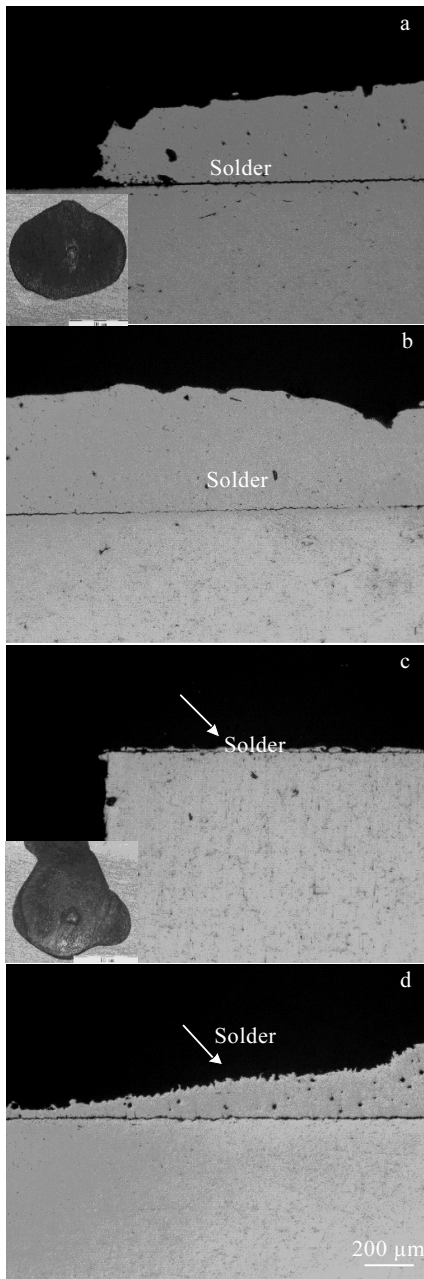


图 5 不同输入振幅条件下钎料/母材界面的微观组织特征  
 Fig.5 Microstructures of the solder/base material interface under different amplitudes: (a, c) solder head, (b, d) central region; (a, b) 10 μm, (c, d) 12 μm

直接联系, 选择 Sn-9Zn、Sn-3Cu 钎料进行了对比研究, 所得钎料/母材结合界面的微观组织形貌如图 6 所示。该过程超声波作用时间为 2 s, 输入振幅为 8 μm, Sn-9Zn 钎料铺展的温度为 220 °C, Sn-3Cu 的为 280 °C。

显而易见, 不管是何种情况下铺展前沿钎料/母材结合界面均残留有氧化膜, 钎料/母材的微观接触角均为钝角。特别的, Sn-3Cu 钎料/母材结合界面残留的氧化膜更为显著 (如图 6c、6d)。这应与该钎料粘度

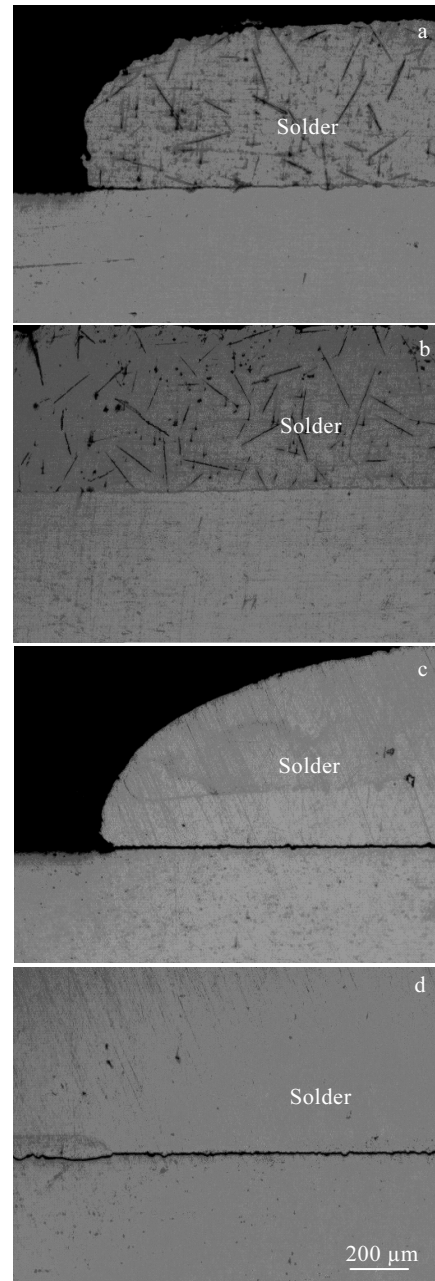


图 6 不同钎料条件下钎料/母材界面的微观组织特征  
 Fig.6 Microstructures of the solder/base material interface for different solders: (a, c) solder head, (b, d) central region; (a, b) Sn-9Zn, (c, d) Sn-3Cu

较大、声空化效应受影响有直接关系。此外, 对于铝合金润湿能力较强的 Zn-Al 合金钎料, 超声波作用下钎料铺展前沿亦存在无法去除的氧化膜<sup>[12]</sup>。

### 3 基于 Fluent 模拟的润湿界面分析

由上述试验结果可知, 无论如何改变液态钎料声致铺展过程的工艺参数, 铺展前沿总会有氧化膜残留。实际上, 润湿界面氧化膜的破碎依赖于超声波在液态

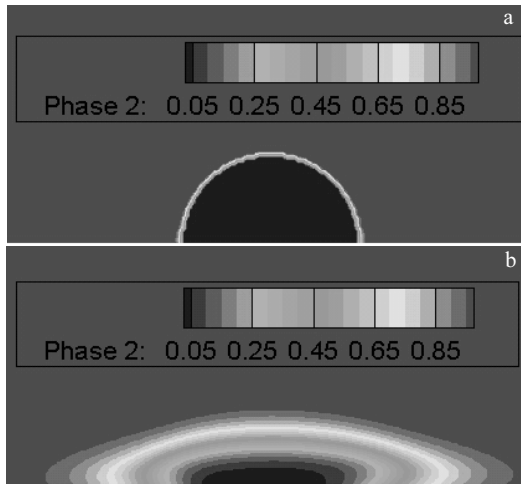


图 7 铝合金表面纯 Sn 钎料声致铺展过程的数值模拟  
Fig.7 Simulation results of pure Sn spreading on the surface of aluminum alloy at different time: (a) 5 μs and (b) 4 ms

钎料中产生足够强的声空化效应<sup>[5]</sup>,即在足够强的声压条件下液态钎料内部才能发生大量空化泡的形核、长大以及溃灭,溃灭过程中产生的机械冲刷力作用于固体母材表面,从而去除其表面的氧化膜。由此,进一步推测,由于铺展前沿钎料的一侧是与大气相连的自由表面,声波传播到该液-气界面时将使液层发生较大的波动,即部分声能转化为动-势能,以涟漪波纹的形式存在,导致该区域钎料内部的声压值降低,不能形成有效的声空化作用,从而无法破除铺展前沿的氧化膜。

为了印证这一设想,借助 Fluent 有限元软件,对纯 Sn 钎料液滴中的声压进行了计算<sup>[8]</sup>。纯 Sn 钎料声致铺展模型的初始状态如图 7a 所示,经过 4 ms 的超声波作用时间后,其铺展状态如图 7b 所示。由图 7 可见,初始时刻钎料液滴尚未发生铺展,当超声波作用 4 ms 后钎料液滴发生了明显的铺展,其内部的声压也出现了明显的差别。为了精准分析,依次从钎料中心到铺展边缘选取特征点,提取相应的声压值(如图 8 所示),以探讨其对界面氧化膜的影响。

由图 8 可知,无论是初始时刻还是铺展过程中,钎料中心到边沿处润湿界面的声压值都呈下降趋势。特别是接近边沿时,声压值出现陡降现象。如图 8b 所示,4 ms 时刻铺展最前沿处的声压值仅为中心部位的 1/5。由此推理,即使在钎料铺展过程结束之后,铺展前沿处的声压仍处于低值,这不利于产生较强的声空化效应,导致润湿界面的氧化膜难以去除。此计算结果着实验证了之前的设想。此外,声致铺展过程中钎料液滴内部从中心向边沿形成了较大的声压梯度,

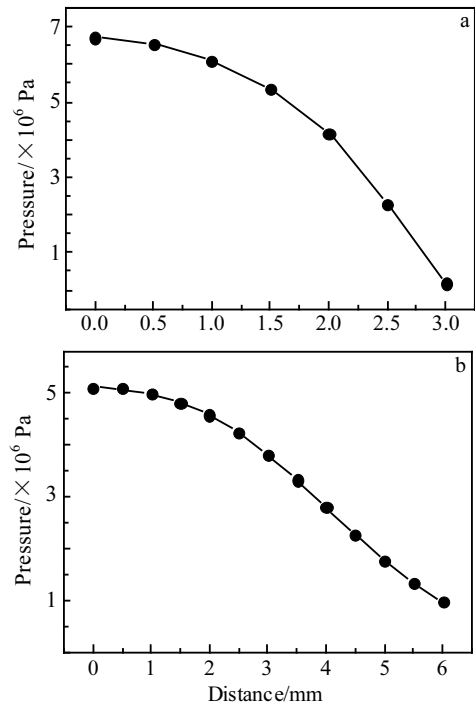


图 8 纯 Sn 钎料铺展界面中心至边沿声压变化  
Fig.8 Acoustic pressure variation from the solder center to the spreading front at different time: (a) 5 μs and (b) 4 ms

这是驱动液滴不断向外铺展的原动力,但声压的不均匀性造成了润湿界面氧化膜去除的不均匀性,呈现中心部位声空化效应强、氧化膜易去除,边沿部位声空化效应弱、氧化膜难以去除的现象。不同输入振幅条件下纯 Sn 钎料铺展过程中润湿界面的声压值会有所不同,但其变化趋势均与图 7、图 8 所显示的一致。

#### 4 钎料铺展前沿界面氧化膜残留的消除方法

综合分析试验以及模拟结果可知,液态钎料铺展前沿的声压固地处于低值是导致界面氧化膜残留的根本原因。为此,尝试设计如下试验以消除自由表面对声能的损耗,实现对液态钎料铺展前沿残留氧化膜的去除。如图 9a 所示,在铝合金试板中加工出一小凹槽,将钎料球放置在靠近凹槽的一个侧壁(图 9a 中钎料球靠近的是左侧壁,但不接触),在达到设定温度后施加超声波振动,钎料随即发生铺展,向左铺展终将遇上侧壁,向右则属于自由铺展。左侧壁相当于在钎料铺展前沿施加一刚性障碍,使其形成一个封闭的区域。所用的钎料为 Sn-9Zn 钎料,加热温度为 220 °C,超声波作用时间为 2 s,输入振幅为 8 μm。钎料典型铺展前沿的微观组织如图 9b、9c 所示。

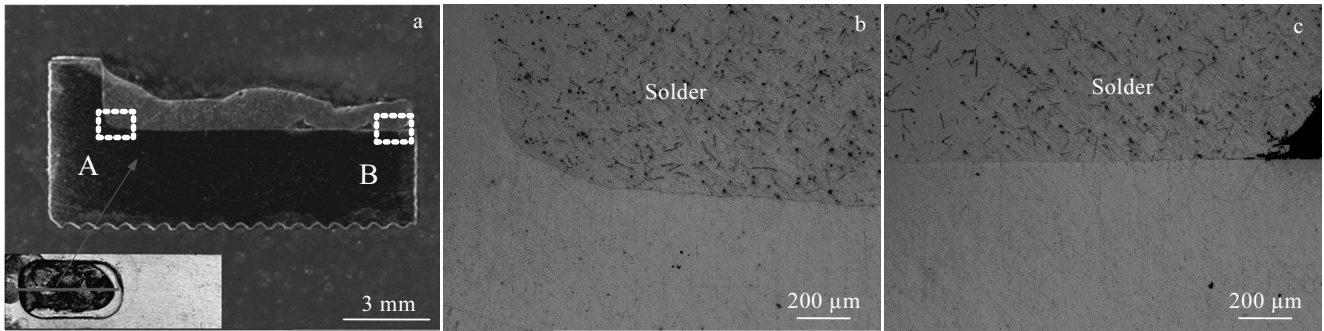


图 9 钎料铺展前沿存在阻隔条件下润湿界面的微观组织特征

Fig.9 Macroscopic morphology (a) and corresponding region A (b), B (c) microstructures of the solder/base material interface at the presence of spreading barrier

对比图 9b、9c 的结果可以看出,当铺展前沿受到刚性约束时(A 区域)时,钎料与母材结合紧密,氧化膜去除彻底;而在自由铺展的最前沿时(B 区域)时,钎料与母材结合的界面仍存在一小段氧化膜,使钎料/母材的接触角依然呈现为钝角(如图 9c)。这表明改变钎料铺展前沿的自由状态可以完全消除润湿界面的氧化膜。其基于的根本原则就是避免声波能量在铺展前沿被无端损耗。

由此,当从母材导入超声波进行钎料涂覆或者表面金属化时,要在钎料铺展前沿构造人为的约束,促使该区域的氧化膜得以完全去除。另外,在作者之前的研究中发现,板材构件的边缘往往是振动最强的区域,当钎料铺展至母材边缘并溢出覆盖到侧面,使铺展的边缘区域成为完全由钎料覆盖的封闭区间,母材表面的氧化膜亦可被较彻底地去除<sup>[12]</sup>。

在实际钎焊过程中,液态钎料填缝之后与两侧固体母材形成夹层结构,钎缝内部的氧化膜在拘束条件下可以较容易的去除<sup>[4,11]</sup>。另外,钎缝初始端有足够的剩余钎料,以及超声波强大的填缝驱动力使钎料溢出覆盖整个钎缝末端,也可使钎缝边沿的氧化膜得以彻底去除。

## 5 结 论

1) 改变声学参数、钎料体系均无法彻底消除液态钎料铺展前沿的氧化膜,钎料/母材微观接触角总是呈现为钝角。

2) 液态钎料铺展前沿声压值出现陡降,远小于铺展中心的声压值。这不利于强空化效应的产生,是氧化膜残留的根本原因。

3) 通过改变铺展前沿母材表面结构,避免钎料铺展前沿处于自由状态,可彻底地去除铺展前沿润湿界面的氧化膜。

## 参考文献 References

- [1] Antonevich J. *Welding Journal*[J], 1976, 55(7): 200
- [2] Li Guodong(李国栋), Li Zhuoxin(栗卓新), Zhang Tianli(张天理). *Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2013, 37(1): 1
- [3] Nagaoka T, Morisada Y, Fukusumi M et al. *J Mater Process Technol*[J], 2011, 211: 1534
- [4] Gao Chen(高 晨), Li Hong(李 红), Li Zhuoxin(栗卓新). *Transactions of the China Welding Institution*(焊接学报)[J], 2009, 30(2): 129
- [5] Faridi H, Devletian J, Le H et al. *Welding Journal*[J], 2000, 79(9): 41
- [6] Fuchs F J. *Electronic Packaging and Production*[J], 1979(11): 124
- [7] Wang Xingxing(王星星), Long Weimin(龙伟民), Pei Yinyin(裴贲崧) et al. *Welding Technology*(焊接技术)[J], 2013, 42(6): 1
- [8] Xiao Y, Ji H J, Li M Y et al. *Mater Des*[J], 2013, 47: 717
- [9] Li Guodong(李国栋), Li Zhuoxin(栗卓新), Gu Jinmao(古金茂) et al. *Journal of Materials Engineering*(材料工程)[J], 2016, 44(7): 43
- [10] Li Yuanxing (李远星). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Harbin : Harbin Institute of Technology, 2012
- [11] Xu Z W, Ma L, Yan J C et al. *Composites: Part A*[J], 2012, 43: 407
- [12] Ma L, Xu Z W, Zheng K et al. *Ultrasonics*[J], 2014, 54: 929

## Oxidation Behavior at the Frontier of Ultrasonic-induced Solder Spreading on the Aluminum Alloy Surface

Xu Zhiwu<sup>1</sup>, Li Zhengwei<sup>1</sup>, Luo Xiaoyu<sup>1</sup>, Ji Shude<sup>2</sup>, Yan Jiuchun<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

**Abstract:** Since a residual oxide film is liable to occur at the frontier of acoustic-induced solder spreading on the surface of aluminum alloy, we conducted experiments combined with finite simulation analysis to investigate the formation and characteristics of the residual oxide film. Meanwhile, the elimination measures for the oxide residues were proposed. Results show that the acoustic pressure drops significantly at the solder spreading front due to the influence of the free liquid-gas surface, leading to the great depression of the acoustic cavitation effect and thus the residual oxide films cannot be removed at the wetting interface. Although the wetting parameters have been adjusted including ultrasonic time, input amplitude and solder composition, these oxide films still cannot be removed. They can be eliminated thoroughly, however, by constructing the surface of the base metal to avoid a free solder spreading front. The results are of great significance to improve the quality of the ultrasonic-assisted coating, surface metallization and ultrasonic soldering.

**Key words:** ultrasonic soldering; spreading frontier; oxide film; finite element simulation; elimination measure

---

Corresponding author: Xu Zhiwu, Ph. D., Associate Professor, State Key Laboratory of Advanced Welding and Joining, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, E-mail: xuzw@hit.edu.cn