



无铅钎料与非晶态及晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的润湿性

叶长胜¹, 慈文娟¹, 林巧力¹, 隋 然², 王建斌¹, 杨 帆¹

(1. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 兰州 730050;

2. 兰州工业学院 材料工程学院, 兰州 730050)

摘 要: 采用平衡润湿法在 290~310 °C 条件下研究纯 Sn、SAC307、Sn-0.7Cu 这 3 种软钎料分别与 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 非晶箔带晶化前后的润湿行为。通过对表面能和润湿力的测量、对合金体系的表面状态和润湿性进行表征。结果表明: Co 基合金的表面自由能远小于其本征值, 表明其表面存在氧化膜; 钎料的润湿性随着 Sn 含量的增加而升高, 表明该体系润湿机理是一系列复杂的氧化膜去除反应且界面处反应润湿较为剧烈; $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的润湿性受界面反应产物和材料表面氧化膜的影响较大, 但最终的润湿性由表面氧化膜的去除程度决定。

关键词: 钎料; 润湿性; 氧化膜; 可焊性

文章编号: 1004-0609(2020)-06-1329-09

中图分类号: TG113.26; TG139

文献标志码: A

Co 基非晶由于具有低矫顽力和高磁导率的磁学特性, 使其在电子器件中具有良好的应用前景, 如生产磁通门传感器、磁屏蔽材料、变压器开关等元件。同时, 常用的 Co 基非晶的连接方法为钎焊, 该方法既可以解决非晶态合金制备尺寸的限制, 又可以扩展其作为先进工程/功能材料的潜在应用。然而, 由于非晶态合金处于热力学亚稳态使其具有热敏性能, 故只有在温度较低(低于晶化温度)的条件下实施连接才有可能获得性能稳定的连接接头。软钎焊作为低温连接的方法之一, 是实现 Co 基非晶连接的重要潜在手段, 但工艺实施的关键因素仍少有文献报道。

软钎焊过程中的可焊性与润湿性直接相关。目前, 对于非晶合金的润湿性大部分是采用在高真空条件下的座滴法来研究的, 如 MA 等^[1-2]采用座滴法研究了熔融的 In-Sn 合金在大块 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 非晶态和晶态表面的润湿行为, 发现非晶态和晶态 $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ 合金相比其表面存在较多不饱和键, 进而表现出较好的润湿性和较高的界面反应性。对于 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 非晶合金的润湿性而言, MA 等^[3]和徐前岗等^[4]研究发现, 界面处非晶的晶化反应可以为原子的扩散提供一个附加的驱动力。然而, 温度对 Sn/非晶 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 和 Sn/非晶 $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 体系的润湿性却产生了异常的影响, 即随着温度的升高其润湿性反而变差。MA 等^[2-3]

认为液滴的铺展是通过界面反应和原子的扩散来控制的。另外, ZHANG 等^[5]进一步研究了在高真空条件下多种钎料在 Ni 基非晶表面的润湿性, 发现在 Sn 基钎料/ $\text{Ni}_7\text{Cr}_{3.2}\text{B}_{4.5}\text{Si}_3\text{Fe}$ 体系中界面反应促进了非晶的晶化, 同时这种晶化反应也加强了 Sn 原子向基板的扩散。上述研究虽然在高真空条件下总结了一些非晶合金的润湿特性, 但由于氧化膜对基板和真空环境实验气氛的影响使其固有的润湿行为和界面反应均产生了差异^[6]。氧化膜主要影响的因素为润湿时间, 一般需要几秒到几百秒(大部分文献中的报道), 在金属/金属体系中本征铺展过程通常只需要几百毫秒的时间^[7], 故一般采用两种方法来降低氧化膜的影响, 即先置基板于高真空条件下高温退火处理或使用还原性气体(H_2 或 Ar-H_2)^[4, 8]。显然, 高温退火处理不适合非晶合金这种热敏材料, 而使用还原气氛(特别是 H_2)则可能导致氢致脆断。除此之外, 还可以采用超声辅助焊接^[9]或 ZnCl_2 预处理非晶合金表面^[10]等方法来进行研究, 但研究非晶合金焊接的最佳方法还是使用焊剂, 然后表征材料的润湿行为。因此, 文献中报道的润湿行为或润湿性评估或多或少地偏离了实际应用工艺。

本文采用平衡润湿法研究了非晶态和晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的润湿性。为了使实验结果更具典型性, 实验选用常见的中等活性松香(RMA)钎剂, 分别

与 Sn、Sn-0.7Cu 和 Sn-0.3Ag-0.7Cu 钎料进行实验,研究其在 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金表面的润湿性和润湿机理,以期亚稳材料的持久连接提供理论基础。

1 实验

实验采用的基板为 $20\text{ mm} \times 8\text{ mm} \times 0.02\text{ mm}$ 的 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ (摩尔分数, %)非晶箔带,钎料为纯 Sn (99.99%)钎料与无铅钎料 Sn-0.7Cu 和 Sn-0.3Ag-0.7Cu (质量分数, %),助焊剂为中等活性松香(RMA)钎剂。其中 Sn 和 Sn 基钎料典型的物理性能如表 1 所示。

表 1 试验材料的物理参数

Table 1 Physical parameters of used materials

Materials	Density ^{1)/} ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Surface tension ^{1)/} ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	Melting point/ °C
Pure Sn	7.28	535.89 ^[11]	232
SnCu	7.29	533.9 ^[11]	227
SnAgCu	7.3	530.21 ^[11]	217

1) At 300 °C

润湿实验之前,为确定非晶箔带的晶化温度,使用同步热分析仪(STA PT1600, 德国)进行差温扫描热量测量试验(DSC)。将非晶箔带剪成 $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的碎片,每片质量约 20 mg,放入 Al_2O_3 坩埚内。整个 DSC 测试在 Ar(质量分数, 99.99%)保护的条件下进行,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,从而确定了材料的玻璃化转变温度(θ_g)、初结晶温度(θ_x)和晶化峰值温度(θ_p)。基于 DSC 的结果,在高真空($6.6 \times 10^{-3}\text{ Pa}$)条件下,以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率加热至 $700\text{ }^\circ\text{C}$,保温 1 h 后随炉冷却,获得晶态的 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金。为了确定非晶和晶态合金的表面能,将 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的表面机械抛光至表面粗糙度约为 50 nm,并将其放入稀盐酸(10% HCl+90% H_2O , 体积分数)中腐蚀 1~2 s 去除表面氧化膜,然后在蒸馏水中清洗并吹干。采用光学表面分析仪(OSA60, BNSI, 中国)测量其与 4 种典型液体(水、乙二醇、甘油和甲醇)的接触角,并采用 SurfaceMeter Elements 分析软件来计算其表面能。根据国际标准 ISO 9455-5—2012 进行钎料润湿实验,将钎料在坩埚中加热至实验温度后再用润湿平衡仪(SAT-5100, 力世科, 日本)进行测量,浸渍速度、浸入深度和停留时间分别设定为 1 mm/s 、 5 mm 和 65 s 。

润湿实验后,选择 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 润湿后的样品,通过配

备有能谱仪(EDS)的扫描电子显微镜(SEM, FEG 450, Netherlands)观察微观结构,并通过 X 射线衍射(XRD, D8 Advance, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany)进一步鉴定界面中的物相。

2 实验结果

Co 基非晶合金的 DSC 结果如图 1(a)所示。两个放热峰对应的初晶化温度和二次晶化温度分别为 $\theta_{x1}=507\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $\theta_{x2}=537\text{ }^\circ\text{C}$, θ_g 、 θ_{p1} 和 θ_{p2} 分别对应于 $488\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $521\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $552\text{ }^\circ\text{C}$ 。如图 1(b)所示,非晶态和晶态的 XRD 谱相比, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温 1 h 的晶态合金存在两条物相为 Co_2Si 的特征峰。另外,考虑到非晶态和晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金之间的对比实验,在低于 θ_g 的温度下开展了非晶态合金的润湿实验。

非晶态和晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的表面能是基于各种液体形成的接触角数据,然后通过 Zisman 法(临界表面张力法)、Fowkes 理论和 Owens 理论计算所得,如表 2 和表 3 所示。计算所得的表面能相对于其本征表

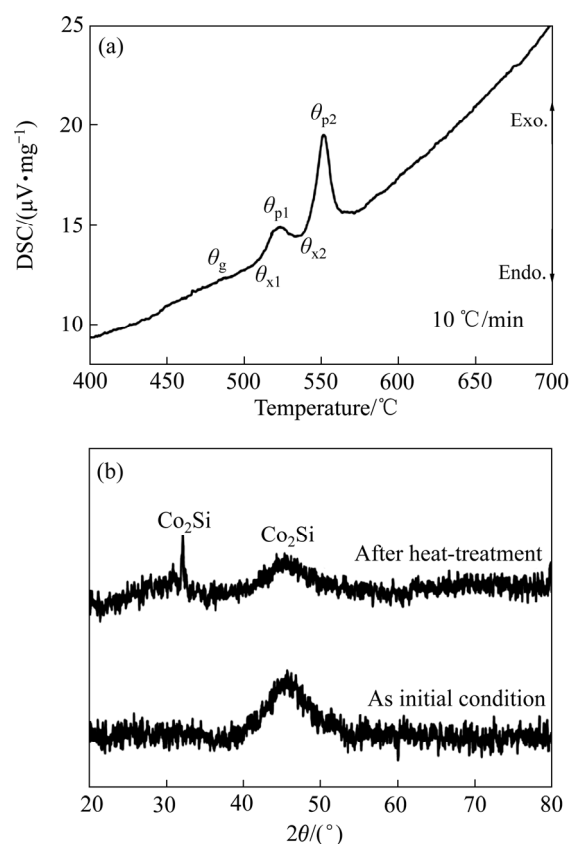


图 1 Co 基非晶合金的 DSC 分析曲线与原始非晶态和晶态基板的 XRD 谱

Fig. 1 DSC curve in Ar atmosphere(a) and XRD patterns(b) of Co-based amorphous alloy

表 2 非晶态和晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的接触角数据

Table 2 Contact angle data of amorphous and crystalline $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ alloys

Test liquid	CA/(°)*	$d_{\text{CA}}/(\text{°})^{\#}$	IFT/($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	Disp/LW	Polar
Water	65.4/70.9	0.18/0.59	72.80	29.10	43.7
Glycerol	70.1/62.5	0.69/0.14	64.00	34.00	30.00
Ethylene glycol	42.8/38.1	0.16/0.68	47.70	26.40	21.30
Methanol	29.9/21.7	0.40/0.11	22.70	22.70	6.70

CA—Contact angle; d_{CA} —Deviation of contact angle; IFT—Interface tension of liquid/vapor; Disp/LW—Dispersive or Lifschitz-van der Waals component of surface free energy; Polar—Nondispersive (polar) component of surface free energy; *, #—Stand for rows include amorphous data/crystallization data

表 3 采用 3 种方法计算的 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金表面能

Table3 Calculated surface free energy of $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ alloy by using three methods

State	Surface free energy/($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)		
	Zisman critical energy ^[12]	Owens ^[13]	Fowkes ^[14]
Amorphous	4.98	63.51	61.50
Crystallization	21.20	34.21	32.66

面能存在偏差,尤其是使用 Zisman 临界表面能法计算出的结果。金属材料的表面能通常在 10^3 mN/m 数量级,即使是室温下 Hg 的表面自由能也为 485 mN/m ,因此上述结果远超出其本征值。因为金属材料的表面总会被较薄的氧化膜覆盖,所以该计算结果可能对应于其氧化物的表面能。非晶态合金很难确定其复杂的化学组成、特殊的表面结构以及对应的氧化物表面能,但其相对较高的表面能表明其含有更多的不饱和化学键。因此,非晶合金相对的高能表面更倾向于吸附杂质。

非晶态和晶态合金的润湿力随时间的变化曲线如图 2(a)和(b)所示。由图 2(a)和(b)可知,非晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的润湿力明显高于晶态的,这是由于非晶 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金表面原子处于不饱和键的状态,导致其表面能更高,润湿力更大。钎料的过热度(即高于钎料自身熔点的温度)对润湿特性的影响如图 2(c)和(d)所示。由图 2(c)和(d)可知,随着温度的升高,零交时间($\theta_t=90^\circ$ 的时间,即钎料从不润湿到润湿的时间, θ_t 是动态接触角)逐渐减小,说明界面反应由温度决定。此外,在同种钎料同一温度下,非晶合金的零交时间明显短于晶态合金的,说明非晶合金的润湿性较好。Sn 基钎料与 Co 基合金之间具有不同的界面反应性,且 Sn 基钎料受表面张力的影响较小,故钎料润湿性由大到的顺序为 Sn、SnCu、SAC。在非晶态合金的润湿平衡曲线中,10~20 s 阶段(完全浸没之后和脱离液相之前)出现了润湿力回退现象(润湿力的降低),这可能与润湿过程中基板表面特性的变化有关。

本实验选择对 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下样品的微观结构进行研

究。根据二元相图^[15-16],在 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的化学组成 Co、Si 和 B 中,只有 Co 能够在如此低的温度下与 Sn 反应,因此微结构中可能的金属间化合物为 Cu-Sn、Ag-Sn 以及 Co-Sn,且 Co-Sn 金属间化合物为主要的界面反应产物。在 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金脱离液相阶段,三相线回撤,因此界面反应产物从绿色虚线迁移到蓝色虚线,如图 3(a)所示。在非晶态和晶态基板的三相线处均可以看到矩形的反应产物,且后者生成的矩形相更紧凑,尺寸更小,如图 3(a)~(d)所示。在 CuSn/非晶 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金界面处除含有矩形相外,还发现了一些粒状相和棒状相(见图 3(e)和(f)),但在 CuSn/晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金界面处却形成了较厚的矩形相,几乎没有粒状和棒状相(见图 3(g)和(h))。图 3(i)和(j)所示为 SnAgCu/非晶 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的微观形貌,在其界面处主要为矩形相,且存在一些棒状相,但其晶态界面处却产生了大量的棒状相和少量的矩形相,且其反应产物的尺寸更加细小。经 EDS 分析可知,在所有界面处存在的矩形相为 CoSn_3 ; SnCu/Co 基合金界面存在的粒状和棒状相为 Cu_6Sn_5 ; SnAgCu/Co 基合金界面处存在的粒状相为 Ag_3Sn 。而且本论文中发现的 CoSn_3 (或 $\alpha\text{-CoSn}_3$)相形与 Sn-Pb/Co-P^[17]、SnAgCu/Co-P^[18-19]和 Sn/Co^[20]报道的形貌相似。由于不同钎料在非晶/晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金中表现出相似的界面特征,甚至产生了相同的界面反应产物 CoSn_3 ,故在其润湿行为中表现出相似的动力学特征。

样品经 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 润湿平衡实验后用盐酸腐蚀界面,经 XRD 检测,得到如图 4 所示的分析结果。结果表

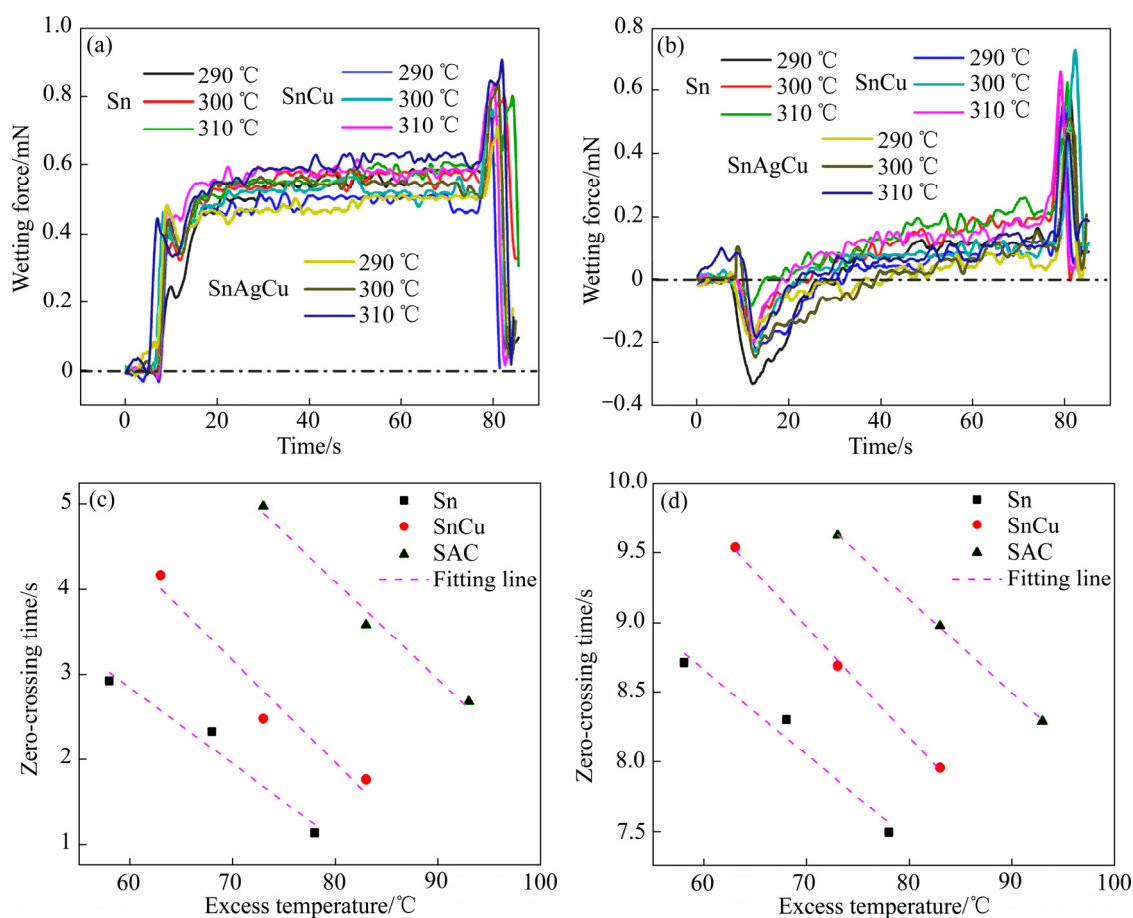


图2 平衡润湿曲线和钎料高于自身熔点温度对零交时间的影响

Fig. 2 Wetting balance curves((a), (b)) and effect of excess temperature on zero-crossing time ((c), (d)): (a), (c) For solders and amorphous, respectively; (b), (d) For solders and crystallization, respectively

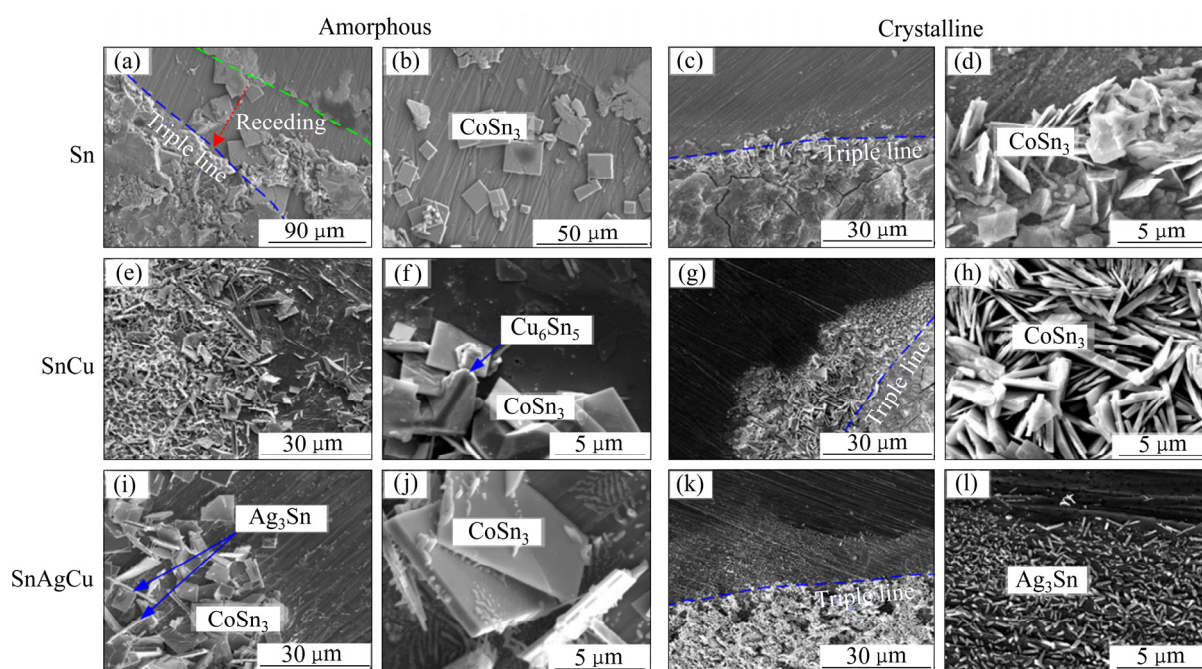


图3 钎料/Co₇₃Si₁₀B₁₇非晶态和晶态在300 °C润湿后的俯视图

Fig. 3 Top-view microstructures of solders/Co₇₃Si₁₀B₁₇ at amorphous and crystallization states after isothermal wetting at 300 °C; (a), (c), (e), (g), (i), (k) Position at close of triple line; (b), (d), (f), (h), (j), (l) Details for microstructures in (a), (c), (e), (g), (i), (k), respectively

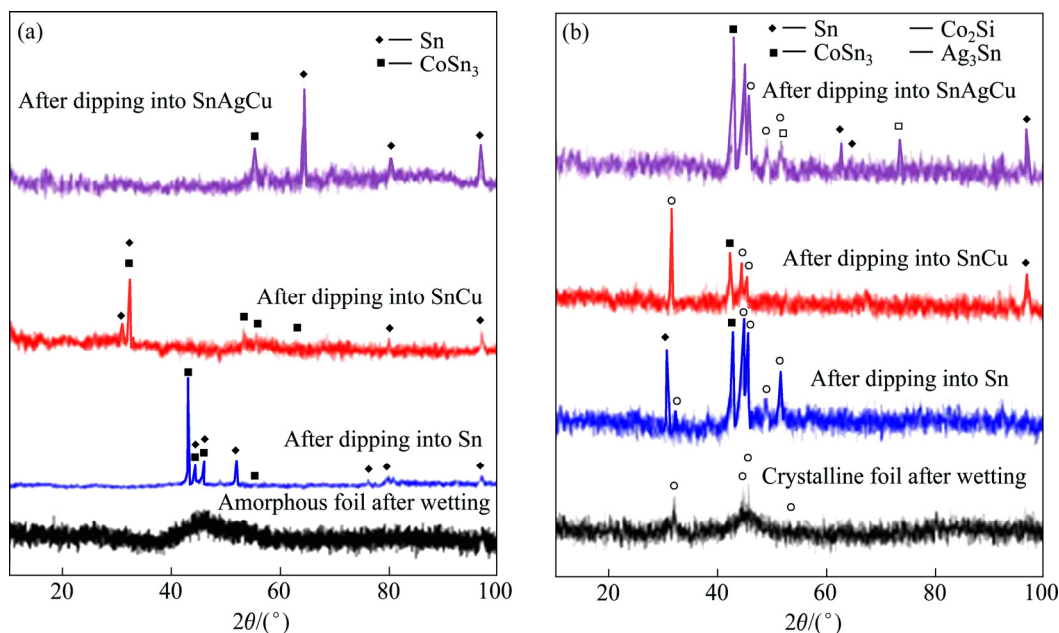


图4 300 °C不同体系和原始样品经腐蚀后表面的XRD谱

Fig. 4 XRD patterns of different systems at 300 °C and original samples after corrosion: (a) Amorphous; (b) Crystallization

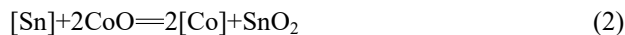
明, 矩形相即为 CoSn_3 , 并且还检测到一些残留的 Sn 。在 $\text{SnAgCu}/$ 晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金中检测到与上述结果相应 Ag_3Sn , 但由于 Sn-Cu 金属间化合物的数量非常有限, 故无法被 XRD 识别。

3 分析与讨论

金属体系的润湿受实验气氛、表面预处理条件和表面原始状态的影响, 导致其润湿性或润湿行为不同。在研究金属与金属的润湿性时, 通常采用使用助焊剂或无助焊剂(真空)两种方式进行润湿实验。这两种方式的润湿特性有所不同, 对于使用钎剂的条件下, 整个润湿过程通常需要 60 s 左右, 而对于无助焊剂的条件, 却需要几百(甚至几千)秒。同时, 由于熔体与基材同为金属, 其内部都以金属键为主, 表明了两者本征润湿性应非常好(平衡接触角远低于 90°), 因此氧化膜的存在将会影响体系的润湿机理和润湿性, 甚至可以说所有具有低铺展速率的金属润湿体系都可归因于氧化膜因素的影响, 但很少有文献关注到这一因素。例如在 $\text{Sn}/\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ 体系中, 虽然 CHAI 等^[21]注意到非晶合金表面的不润湿, 可能是由于表面的 ZrO_x 层引起, 所以在润湿实验前, 用熔融 ZnCl_2 进行了表面改性, 最后却将体系的铺展驱动力归因于界面处的相成核, 而忽略了氧化膜的去除程度。然而, 众所周知, 表面相的成核速率要比铺展速率快得多, 其研究的体系都在约 1 h 内达到润湿平衡状态, 显然比

界面形核速率慢。此外, 在 $\text{Sn-Bi}/\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 体系中, MA 等^[3]认为界面的化学反应和扩散行为为非晶晶化提供了驱动力, 但在整个润湿过程中扩散速度很慢(在几百秒内)。而在 $\text{Sn-Bi}/\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ 体系中, HUANG 等^[6]在润湿前引入还原性气氛(Ar-10\% H_2)来减少基材表面氧化物的影响, 观察到非常快速的铺展行为, 且界面特征与真空润湿后的大相径庭。因此, 去除润湿过程中氧化膜的阻碍是改善润湿性的内在机制。

在本研究工作中, 在钎剂与氧化膜的反应和钎料与钴基合金的界面反应共同作用下改善了体系的润湿性。可能的界面反应如下:



式中: RCOOH 为有机酸, 即 RMA 钎剂中的主要有效成分。CoO 是 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金氧化物的主要成分, 在其表面上也有少量的 SiO_2 ^[22]。大多数润湿行为都是基于接触角或接触半径随时间的变化, 本研究也可以从以下的表达式中获得接触角随时间变化的关系:

$$F_w(t) = \sigma_{\text{lf}} \times P \times \cos \theta(t) - \rho V g \quad (4)$$

式中: σ_{lf} 是液态钎料和助焊剂之间的界面张力; P 是箔带的截面周长; ρ 是液态钎料的密度; V 是箔带浸入体积; g 是重力加速度。接触角随时间的变化如图 5(a)和(b)所示($t=0$ s 的点定义为完全浸没之后开始润湿的时间), $\theta_d = \theta_c - (\theta_i - \theta_c) \exp[-(t/\tau)^n]$ 是反应润湿

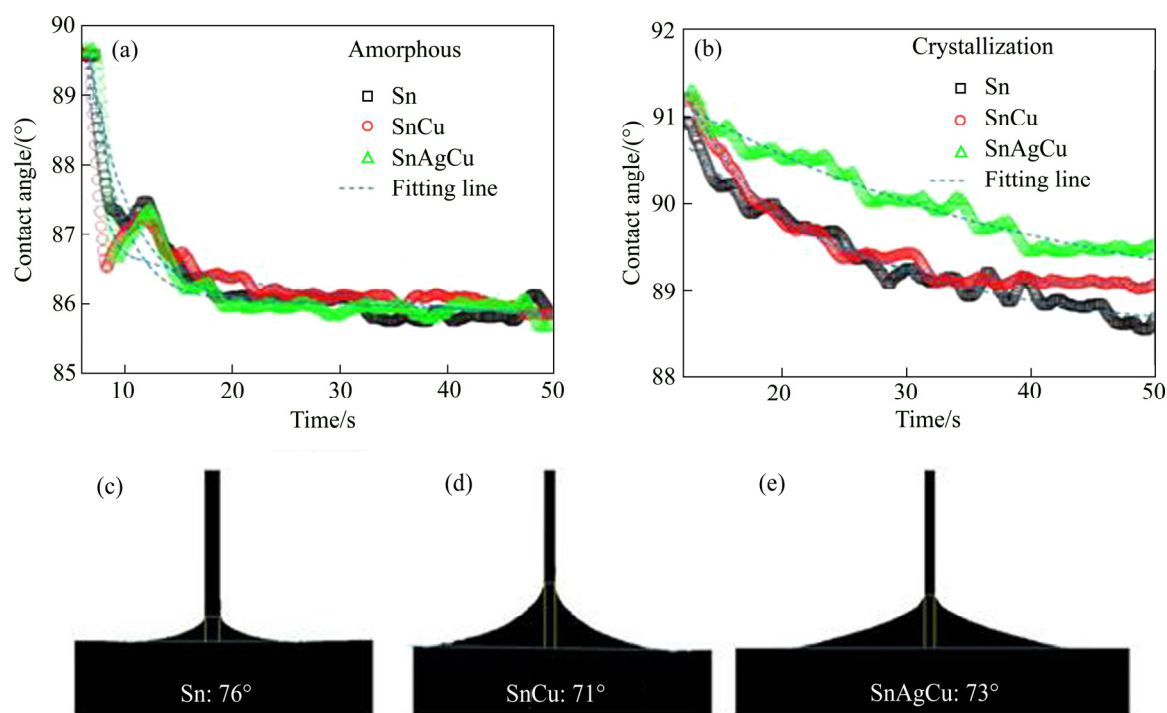


图5 300 °C恒温下接触角和归一化接触半径随时间的变化与钎料/非晶 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 体系的接触角示意图

Fig. 5 Variation((a), (b)) of contact angles and normalized contact radius with time after isothermal wetting at 300 °C and schematic diagrams((c), (d), (e)) of contact angle for solders/amorphous $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ alloy at corresponding temperature: (a) Amorphous substrate; (b) Crystalline substrate; (c) Sn; (d) SnCu; (e) SnAgCu

体系 $\theta-t$ 的典型变化规律^[23], 特别是对于界面处复杂的多重反应^[23]。光学测试系统同步进行了润湿行为的分析, 由于液相的阻隔, 当瞬时接触角在 90°以上或接近 90°时, 光学测试系统无法准确捕获三相轮廓信息, 故选择 3 种钎料/ $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 非晶合金在 300 °C 时浸没阶段的接触角(θ_e 接触角接近平衡接触角)进行测量, 结果如图 5(c)~(e)所示。由图 5(c)~(e)可知, 测得的值总是略小于通过式(4)算出来的接触角。这种现象可能是钎剂的存在使钎料的表面张力减小所致, 即 $\sigma_{\text{lf}} < \sigma_{\text{lv}}$ ^[24]。在 $t=12$ s 时, 在钎料/ $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 非晶合金中, 出现了接触角的波动现象, 该现象对应于图 2(a)中润湿力的波动。这种波动现象是由于非晶合金界面反应使合金从亚稳态向稳定的晶态转变^[5]。MA 等^[3]认为晶化反应可以提供额外的驱动力从而导致润湿性的变化, 这显然会引起接触角的波动, 且随着相同反应产物的析出, 界面张力的差异逐渐减小才趋于一致。因此, 润湿机理为去除氧化膜的复杂多重界面反应(以及结晶反应)。

体系的最终润湿性由多种因素决定, 虽然非晶态和晶态的表面结构都会影响其最终润湿性, 但仍不可

忽视氧化膜的影响。特别是非晶态合金的不饱和化学键更倾向于吸附氧而形成氧化膜, 如 VIANCO 等^[25]认为这种特殊表面特性可能影响表面的化学性质, 如表 3 所示。由表 3 可知, 被氧化膜覆盖的非晶态合金中存在较高的表面能, 可能对润湿产生影响。然而, 目前大部分的研究人员仍然关注界面反应或反应产物(特别是反应产物层厚度)而不是氧化膜的影响, 而获得良好的润湿性事实上仅需要几纳米厚的反应产物层。通常情况下, 金属材料表面的氧化膜是不易自发清除的, 例如根据热力学原理, 在 300 °C 避免 Co 基合金表面形成 CoO 则需要气氛中氧分压小于 1×10^{-36} Pa, 然而对于高真空条件下, 即使是在真空度为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa 条件下氧分压仍为 $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-15}$ Pa; 只有当温度高于 625 °C 以上时, 高真空条件才有可能避免 CoO 的形成。对于 SiO_2 而言, 所需的氧分压更为严格, 在 300 °C 时必须小于 1×10^{-70} Pa 或在高真空环境下温度高于 1400 °C。PROTSENKO 等^[26]研究认为, 反应产物析出(或界面反应)的作用在于代替原始金属表面氧化膜进而创造具有金属性质的洁净表面, 从而促进了润湿。这说明退火后晶态的 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$

合金中表现出较差的润湿性不仅是因为系统本身具有弱的界面反应,而且还归结于其表面的氧化膜不易去除的特性。

计算的 Co 合金的表面能可能远低于其本征值,但非晶态和晶态之间的表面能差异可以为体系的最终润湿性提供指导作用。实验中选取了 300 °C 下润湿的数据作为研究对象,钎料/ $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 非晶合金体系最终的平均接触角为 85°,钎料/晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金最终的平均接触角为 89°。基于杨氏方程,助焊剂和液体钎料之间的界面张力为 σ_{lf} ,由于 Sn 基钎料的反应产物几乎相同,液态钎料和固体之间的界面张力为 σ_{sl} ,由非晶态和晶态基板的表面能差异引起的最终润湿性可描述为

$$\sigma_{\text{lf}}(\cos \theta_{\text{a}} - \cos \theta_{\text{c}}) = \sigma_{\text{sf}}^{\text{a}} - \sigma_{\text{sf}}^{\text{c}} \quad (5)$$

式中: θ_{a} 和 θ_{c} 分别为钎料在非晶态和晶态合金表面的最终接触角; $\sigma_{\text{sf}}^{\text{a}}$ 和 $\sigma_{\text{sf}}^{\text{c}}$ 分别为非晶和晶态合金的基板和钎剂之间的表面能。非晶和晶态合金之间的表面能之差为 29.07 mN/m(见表 3),式(5)中左项的结果约为 35 mN/m,两者十分相近。因此,体系的最终润湿性差异主要受固体和助焊剂之间的表面能影响,即由合金的表面状态决定。

润湿性取决于氧化膜去除反应,即反应式(1)~(3),钎剂的反应活性较低,说明反应式(1)较弱,使得润湿性主要取决于反应式(2)和(3),其中[Sn]起着主要作用,即 Sn 在液态钎料中的活度。Sn 在 3 种钎料中的活度大小依次为 $\alpha_{\text{Sn}} > \alpha_{\text{SnCu}} > \alpha_{\text{SAC}}$,这对应了钎料的润湿性由大到小的顺序 Sn、SnCu、SAC。而对于反应式(1)而言,从图 5(b)~(e)可以看出,润湿性(接触角)未在钎焊的最佳范围内(20°~40°),说明该助钎剂不适合非晶态和晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的钎焊,且特别不适于晶态的 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ (平衡接触角较大)。此外,VIANCO 等^[25]报道了非晶合金经表面结构弛豫后可形成较厚的氧化膜,特别是 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金结构弛豫后更易形成 Si 的氧化膜,使得 RMA 钎剂无法有效去除氧化膜,说明晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金经历了结构弛豫的过程后更倾向于产生较为致密的 SiO_2 相,进而使其表面的氧化膜去除更为困难,润湿性降低。

4 结论

1) 随着温度的升高,润湿性逐渐改善;非晶晶化前后的基板相比,非晶态的化学反应更剧烈,表面能

更高,润湿性更好。由于界面处存在强烈的氧化膜去除反应,使得 Sn 基钎料润湿性由大到小的顺序为 Sn、SnCu、SAC。

2) 由于 RMA 钎剂的活性较弱,对于非晶态和晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 合金的可焊性效果较差,特别不适于钎焊晶态的 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 。

3) 体系的润湿机理是去除氧化膜的复杂多重反应,润湿性受界面反应产物和 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 表面氧化膜的影响,但由氧化膜的去除程度决定。非晶和晶态 $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ 的最终润湿性差异受其表面能差异的影响。

REFERENCES

- [1] MA Guo-feng, ZHANG Hai-feng, LI Hong, HU Zhuang-qi. Wetting behavior of molten In-Sn alloy on bulk amorphous and crystalline $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ [J]. Applied Physics Letters, 2007, 91(18): 181905.1–181905.3.
- [2] MA Guo-feng, ZHANG Hai-feng, LI Hong, HU Zhuang-qi. Influence of structural relaxation on wetting behavior of molten In-Sn alloy on $\text{Cu}_{40}\text{Zr}_{44}\text{Al}_8\text{Ag}_8$ bulk metallic glass[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 513(3): 273–276.
- [3] MA Guo-feng, LIU Na, ZHANG Hai-feng, LI Hong, HU Zhuang-qi. Wetting of molten Bi-Sn alloy on amorphous $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 456(1/2): 379–383.
- [4] 徐前岗,邱克强,张海峰,丁炳哲,胡壮麒. $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ 条带与液态 Sn 的润湿性[J]. 金属学报, 2002, 38(3): 269–272. XU Qian-gang, QIU Ke-qiang, ZHANG Hai-feng, DING Bing-zhe, HU Zhuang-qi. Wettability of $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$ strip by liquid Sn[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(3): 269–272.
- [5] ZHANG Lin-yang, SHEN Ping, QI Yan, JIANG Qi-chuan. Wettability in reactive Sn-base alloy/Ni-base metallic glass systems[J]. Applied Surface Science, 2013, 276(3): 424–432.
- [6] 黄婷婷. Sn(Bi)熔体在几种 Ni 基和 Fe 基合金上的润湿行为与比较[D]. 长春: 吉林大学, 2014. HUANG Ting-ting. Wetting behaviors of several Ni- and Fe-base alloys by molten Sn(Bi) and their comparison[D]. Changchun: Jilin University, 2014.
- [7] TAHIR A M, AMBERG G, DO-QUANG M. Initial rapid wetting in metallic systems[J]. Acta Materialia, 2013, 61(14): 5375–5386.
- [8] SHEN Ping, FUJII H, NOGI K. Effect of substrate surface orientation on the wettability and adhesion of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ single

- crystals by molten Cu[J]. *Journal of Materials Research*, 2005, 20(4): 940–951.
- [9] NAGAOKA T, MORISADA Y, FUKUSUMI M, TAKEMOTO T. Selection of soldering temperature for ultrasonic-assisted soldering of 5056 aluminum alloy using Zn-Al system solders[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2011, 211(9): 1534–1539.
- [10] CHAI Kan, LIN Tie-song, HE Peng, SUN Jian-fei. Wetting and spreading of Sn on molten ZnCl_2 treated amorphous $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ surface[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 678: 389–395.
- [11] MOSER Z, GASIOR W, DEBSKI A, PSTRUS J. SURDAT-database of lead-free soldering materials[M]. Poland: Krakow, 2007: 78–87.
- [12] ZISMAN W A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution[J]. *Advances in Chemistry*, 1964, 43(1): 1–51.
- [13] OWENS D K, WENDT R C. Estimation of the surface free energy of polymers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(8): 1741–1747.
- [14] FOWKES F M. Attractive forces at interfaces[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1964, 56(12): 40–52.
- [15] VASSILEV G P, LILOVA K I, GACHON J C. Calorimetric and phase diagram studies of the Co-Sn system[J]. *Intermetallics*, 2007, 15(9): 1156–1162.
- [16] OMORI S, HASHIMOTO Y. Partial phase diagram of the ternary system Co-B-Si in the Co-rich region[J]. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 1977, 18(4): 347–352.
- [17] YANG Guo-shuai, YANG Dong-hua, LI Liang-liang. Microstructure and morphology of interfacial intermetallic compound CoSn_3 in Sn-Pb/Co-P solder joints[J]. *Microelectronics Reliability*, 2015, 55(11): 2403–2411.
- [18] YANG Dong-hua, CAI Jian, WANG Qian, LI Jing-wei, HU Yang, LI Liang-liang. Significantly enhanced shear strength of Sn-Ag-Cu/Co-P ball grid array solder joints by CoSn_3 intermetallic compound[C]// *Electronic System-integration Technology Conference*. Washington: IEEE, 2016: 1–9.
- [19] YANG Dong-hua, YANG Guo-shuai, CAI Jian, WANG Qian, LI Jing-wei, HU Yang, LI Liang-liang. Kinetics of interfacial reaction between Sn-3.0Ag-0.5Cu solder and Co-4.0P or Co-8.0P metallization[C]// *International Conference on Electronic Packaging Technology*. Washington: IEEE, 2015: 439–446.
- [20] WANG Chao-hong, HUANG Shen-en, LI Kuan-ting. Inhibiting CoSn_3 growth at the Sn/Co system by minor Zn addition[J]. *Intermetallics*, 2015, 56: 68–74.
- [21] CHAI Kan, LIN Tie-song, HE Peng, SUN Jian-fei. The kinetic theory of growth of Zr-Sn diffusion layers on $\text{Zr}_{55}\text{Cu}_{30}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5$ metallic glass[J]. *Chinese Physics Letters*, 2014, 31(11): 115–118.
- [22] ZHANG Hong-hua, XIANG Jun-hai, SUN Hai-ying, LI Yi. The oxidation of Co-5Si alloys in 1 atm of pure O_2 at 700 and 800 °C[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 560/561: 1064–1067.
- [23] GREMILLARD L, SAIZ E, RADMILOVIC V R, TOMSIA A P. Role of titanium on the reactive spreading of lead-free solders on alumina[J]. *Journal of Materials Research*, 2006, 21(12): 3222–3233.
- [24] GOLDMANN L S, KRALL B. Measurement of solder-flux-vapor surface tension by a modified maximum bubble pressure technique[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1976, 47(3): 324–325.
- [25] VIANCO P T, HOSKING F M, REJENT J A. Wettability of metallic glass alloys by two tin-based solders[J]. *Welding Journal*, 1994, 73(7): S153–S163.
- [26] PROTSSENKO P, TERLAIN A, TRASKINE V, EUSTATHOPOULOS N. The role of intermetallics in wetting in metallic systems[J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(12): 1439–1445.

Wettability of amorphous and crystalline $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ by lead-free solders

YE Chang-sheng¹, CI Wen-juan¹, LIN Qiao-li¹, SUI Ran², WANG Jian-bin¹, YANG Fan¹

(1. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-Ferrous Metal,
Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China;

2. School of Materials Engineering, Lanzhou Institute of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Using wetting balance method, the wettability of $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ in amorphous and crystalline states by Sn and Sn-based lead-free solders (pure Sn, Sn-0.7Cu, Sn-0.3Ag-0.7Cu) were studied in the temperature range of 290–310 °C. The surface state and wettability of different systems were represented by measuring the surface energy and wetting force. The results show that oxide films exist in Co-based alloys surface because its surface free energy is less than the intrinsic value. The wettability of the Sn-based solder is enhanced with increasing the Sn content. Thus, the wetting mechanism is a series of complex multiple reactions of removing oxide film and it is exceedingly strong. The final wettability of $\text{Co}_{73}\text{Si}_{10}\text{B}_{17}$ is affected by the interfacial reaction product and surface oxide film, but it is determined by the degree of removal of the oxide film.

Key words: solder; wettability; oxide film; joining

Foundation item: Projects(51665031, 51675256) supported by the National Natural Science Foundation of China

Received date: 2019-09-10; **Accepted date:** 2019-11-20

Corresponding author: LIN Qiao-li; Tel: +86-18294469001; E-mail: lqllinqiaoli@163.com

(编辑 龙怀中)