

D-KH 法及其在贵金属钎料制备中的应用

赵 明, 许 昆*, 张海龙, 王 嘉, 刘 毅, 李 伟

(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 概述了金属“叠轧复合-扩散合金化”工艺(D-KH 法), 叠轧复合技术的发展现状, 材料的界面结合机理, 叠轧复合过程中组元的变形行为以及叠轧复合材料的扩散合金化过程。介绍了叠轧复合-扩散合金化工艺在贵金属钎料的制备中的应用, 比较了叠轧复合-扩散合金化工艺制备钎料与复合法制备的钎料的优越之处, 提出叠轧复合-扩散合金化工艺是解决部分贵金属脆性钎料成型制备的一种行之有效的方法。

关键词: 金属材料; D-KH 法; 贵金属钎料; 成型制备

中图分类号: TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2015)04-0081-07

D-KH Method and Its Application in Preparation of Precious Metal-based Brittle Solder Alloys

ZHAO Ming, XU Kun*, ZHANG Hailong, WANG Jia, LIU Yi, LI Wei

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Features of D-KH method were outlined in the this paper. The development of rolling complex technology, bonding mechanisms of interface materials, deformation behavior of the composite component during rolling process and diffusion characteristics during heat treatment were also discussed. Applications of D-KH method in processing precious metal-based solder alloys and superiorities of this method compared with other processing technologies were demonstrated. It is suggested that D-KH method should be an effective technology for processing precious metal-based solder alloys.

Key words: metal materials; D-KH method; precious metal-based solder alloys; processing technologies

贵金属钎料由于具有良好的钎焊性、导热性、导电性, 钎焊接头力学性能优异, 被广泛应用于航空航天、电子仪表、微电子光电子等高新技术的关键部件焊接。但是, 熔化温度在 400~600℃范围的贵金属钎料及 400℃以下金基低温钎料由于其组织中大量存在脆性相导致其加工成型困难, 被称为贵金属中低温脆性钎料。目前, 该类钎料主要以粉末或膏状钎料形式使用, 大大限制了其推广应用。因此, 研究该类钎料的加工成型技术具有非常重要的意义。本文针对贵金属脆性钎料的加工方法, 详细介绍了“叠轧复合-扩散合金化”工艺, 以及该工艺在贵金属脆性钎料成型制备中的应用。

1 金属叠轧复合-扩散合金化工艺

金属叠轧复合-扩散合金化工艺(D-KH 法)是将传统的叠轧复合工艺与合金化热处理工艺结合起来的一种新的技术手段。国内最早报道为昆明贵金属研究所刘泽光教授所作的研究, 在传统层压复合工艺制备钎料^[1-3]的基础上对复合材料进行扩散合金化处理, 形成均质的合金化钎料。并采用此工艺制备出微电子封装用金锡合金钎料^[4-6]。该方法的基本原理是: 将纯金属或合金轧制成复合成带材, 在一定的温度、压力和气氛条件下进行合金化热处理,

收稿日期: 2015-01-19

第一作者: 赵 明, 男, 硕士研究生, 研究方向: 贵金属中温钎料。E-mail: 08030542mwingzz@163.com

*通讯作者: 许 昆, 男, 教授, 研究方向: 钎焊材料和钎焊工艺。E-mail: xukun@ipm.com.cn

通过各复层组元界面间原子的相互扩散,最终形成均质的钎料合金带材。该方法的应用在一定程度上可以解决脆性钎料的成型问题,同时为脆性材料的加工成型提供了一种新途径。

1.1 叠轧复合技术的发展现状

金属叠层复合材料是利用复合技术是将两种或多种性能不同的金属,通过复合手段实现牢固结合而制备的新型材料。与单一金属相比其物理、化学、力学性能要优越得多。对某些脆性材料还可以通过层叠复合方式克服其变形能力差的特点^[7]。叠轧复合法以成本低、效率高、设备简单等优点成为研究最多、应用最为广泛的叠层复合材料制备技术之一。

叠轧复合是指将两种或者多种表面洁净的金属叠层,在轧机的强大压力下,通过塑性变形使金属叠层界面间露出新鲜金属表面,界面间原子通过互扩散作用实现冶金结合的复合手段。叠轧复合法作为一种金属层状复合工艺方法在 20 世纪 30 年代就引起了一些研究者的关注,20 世纪 50 年代初美国率先提出了“表面处理-冷轧复合-退火强化”生产工艺^[8],近年来叠轧复合技术已发展成为应用最为广泛的金属复合技术之一。

根据叠轧复合温度参数,叠轧复合法可分为热轧复合法、温轧复合法和冷轧复合法;根据轧机轧辊的转速或辊径的差异,可分为等辊径等辊速复合法和异步叠轧复合法。

(1) 热轧复合。热轧复合法是将待复合的金属坯料加热到一定温度,对其施加大的压下量进行轧制变形,在受到热和力的同时作用而使不同金属复合的一种工艺方法。该方法具有轧制力小,对轧机要求不高,工艺简单,界面结合牢固等优点,在较厚的层状复合板的生产中应用较为广泛。

(2) 冷轧复合法。由于热轧复合在工艺实施中存在着一定的困难,冷轧复合法便应运而生。冷轧复合工艺较热轧复合工艺更为简单,操作方便,能够实现自动化生产,生产效率高,在工业生产中得到大量应用,在某些产品的制备方面甚至取代了传统工艺。由于该方法要求较大的一次压下率,对轧机的要求较高,往往超过轧机的承受能力。

(3) 异步冷轧复合法。所谓异步叠轧复合^[9]是以轧辊线速度不对称为主要标志特征的一种轧制技术,该方法在 20 世纪 60 年代开始兴起,许多国家都投入了大量的科研力量进行基础研究和推行产业化,但至今仍未能实现大规模生产应用。

(4) 异温叠轧复合法。为解决室温复合一次压

下率大的困难,于九明等^[10]提出了异温轧制技术,并对钢-铝复合板的异温轧制技术进行了研究,实现了降低临界变形程度,从而改善复合板制备工艺。

1.2 叠轧复合材料的界面结合机理

叠轧复合法的基本原理^[11]是:金属板在受到轧机施加于其上强大压力的作用下,在两层或者多层金属待复合表面发生塑性变形,使表面金属层破裂,随后洁净而活化的金属层从破裂的金属表面露出,并形成平面状的初步结合,在后续的热处理过程中结合面继续扩大,形成稳固结合。

金属叠轧复合机理较为复杂,这也是长期以来争论的焦点,研究人员进行了大量繁杂的研究探索工作。目前,学者们已从多方面阐述了金属的复合机理:

(1) 金属键理论^[12]。1954 年 Burto 提出,认为变形过程中只要异种金属原子距离达到形成金属键的程度时即可实现界面结合。金属键理论有明显的缺陷,没有考虑到材料的性能以及塑性变形时原子的能量状态等因素。实验已证明,两种金属本身的性质和结合取向对相互结合具有较大的影响。

(2) 能量理论。1958 年西米奥洛夫提出当异种金属结合面接近晶格尺寸参数的数量级时,只有原子所含能量达到一定水平(这一能量水平称为该种金属结合的最低能量水平)才能结合。该理论从能量角度来解释结合过程,但未能解释导致晶格能量增加的冷作硬化反而使结合能力削弱的事实。

(3) 再结晶理论。1953 年 Parks 根据金属在变形量较大时再结晶温度会显著下降的事实,提出了金属结合的再结晶理论^[13]。他认为结合金属的变形和变形引起的冷作硬化,在扩散温度作用下会使结合金属界面的晶格原子重新排列,形成属于 2 种金属的共同晶粒理论,相互接触的金属结合在一起。再结晶理论所论证的问题是表面已经产生结合以后的组织变化过程,没有对结合过程本身进行论证,且它不能解释在低温(150℃)下也可以对某些金属进行结合的现象。

(4) 扩散理论^[14]。扩散理论由卡扎科夫于 1970 年代提出。该理论认为,结合金属在扩散温度作用下,在结合区域存在一层很薄的扩散区,由于扩散区的存在而形成牢固的结合。根据扩散理论推断,如果增加扩散区的厚度,应能提高结合强度,但事实并非完全与此吻合。

(5) 薄膜理论。该理论认为,2 种材料的复合不是取决于材料自身,而是取决于金属材料的表面。

当除净 2 种金属表面的油污和氧化膜后,在强大的压力下,新鲜金属从裂缝中挤出并相互接触,双金属无限靠近到原子间作用力的范围内,就开始形成结合^[15]。此机理认为,只有当金属达到一定的临界变形量时,新鲜金属才能挤出并无限靠近,否则无法达到复合。

(6) N Bay 机理。由 Bay N 于 1980 年代提出,认为金属表面都存在一层与基体金属不同的覆膜。叠轧复合主要包含 4 个过程的综合作用,即压力作用下的覆膜破裂、延展变形而带来的新鲜金属表面。新鲜金属表面压入覆膜裂缝,2 种金属的新鲜表面在裂缝间隙中形成真实结合。覆膜是否破裂以及破裂的状况决定了是否能够实现复合以及复合的结合强度。这些说法各具有优缺点,但由于实验手段的限制,它们并不能准确完整地揭示轧制结合过程的本质。1980 年代,丹麦学者 Bay N 运用电镜技术对轧制结合表面进行剥离观察,发现面上存在大量氧化膜碎片。此后在众多实验研究的基础上,针对表面氧化膜被去除后,金属一旦与空气接触,仍然会不同程度地被氧化这一客观事实,提出了自己的机理。他认为叠轧复合主要由 4 部分组成:① 在一定压力下,覆膜破裂;② 表面扩展导致纯净基材显露;③ 法向压力将基材挤压入覆膜裂缝中;④ 2 种金属的活性面在间隙中汇合并形成真实结合。

上述复合机理从不同角度,在一定程度上解释了金属叠轧复合机理,它们之间相互补充,互相完善。由于叠轧复合的影响因素很多,复合材料的性能差异,因而对不同的材料,其复合机理并不相同,甚至有时由两种或多种机理共同控制^[16]。目前仍有学者在对金属叠轧复合机理进行更为深入的研究。

1.3 叠轧复合过程中组元变形规律研究

由于各组元金属的力学性能差异,叠轧复合过程中各组元的协调变形行为也有所不同。因此,为了获得复合状态良好,性能优异的层状复合材料,研究叠轧复合过程中组元的变形规律变得尤为重

要。国内外学者对双金属叠轧复合过程开展了许多实验研究,研究对象多以铜、铝、钢等为研究对象,通过实验研究结合理论方法探讨变形规律。

谭新才等^[17]采用工程法研究了双金属叠轧复合过程,对双金属轧制变形区采用力平衡法建立力平衡微分方程,在变形区进行求解,探讨变形压力对组元变形行为的影响。工程法可以方便的研究接触面上压力的分布,从而指导叠轧复合过程工艺的优化,对实际生产工艺具有较好的指导意义。

Lesuer D R 等^[7]对叠轧复合层状材料的力学性能及变形行为进行了详细的阐述,认为叠轧复合过程中各层组元间相互约束,相互影响,单层组元在变形过程中的变形行为可以采用“应变速率-应力”行为来阐述,在实际的叠轧复合过程中组元间的相互约束使得各组元的协调变形趋于相同。并且指出由于叠轧复合过程中各层组元间的这种约束可以改善脆性材料的变形能力,因此采用叠轧复合工艺可以进行脆性材料的成型加工。

中南大学刘浪飞^[18]对精密合金层状复合材料轧制变形规律采用刚塑性有限元法,结合实际生产过程进行了深入的研究,认为原始厚比、原始总厚及叠轧复合压下率为影响轧后厚比的 3 个主要因素,坯料加热温度和轧制张力对叠轧复合临界变形程度和复合后厚比均有不同程度的影响。并提出采用计算机模拟技术进行仿真研究,建立层状金属复合材料的并行设计系统,是研究叠轧复合过程的发展方向。

1.4 叠轧复合材料的扩散合金化过程

叠轧复合材料的扩散合金化过程往往需要加热至形成合金相温度即可,进行较长时间的保温,才能形成均质的合金化带材,在这个过程中叠层材料界面发生复杂的转变。Tuah-Poku 和 MacDonald W D 等^[16, 19]认为叠层复合材料的扩散合金化过程可以分为 4 个阶段,如图 1 所示。

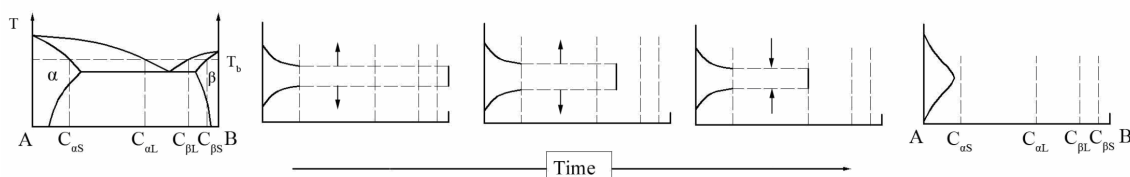


图 1 扩散合金化 4 个阶段 (箭头表示固液界面边界的运动方向)

Fig.1 Four stages of diffusion processing (The arrows indicate the direction of motion of the solid-liquid interface boundary)

以简单共晶系统为例: ① 固态扩散阶段。样品在加热升温至扩散处理温度过程中各复层均为固态, 界面间发生固态扩散。该过程消耗掉部分低熔点组元, 减少随后反应阶段低熔点组元量。在低熔点组元很薄或加热速率极低等极端情况下, 低熔点组元在该过程中就已完全消耗掉。该过程中 AB 两组元界面成分向 $C_{\beta S}$ 推移。② 低熔点复层组元溶解扩散阶段。样品温度达到扩散处理温度(高于低熔点复层的熔化温度), 低熔点复层 B 组元迅速熔化成为液态并溶蚀高熔点复层金属 A, 高熔点复层金属元素向液态金属中溶解使得液相区扩大, 当液态金属成分达到溶解度极限 C_L 时, 液相区域宽度达到最大值。该阶段高熔点组元元素进入液相并与之发生反应生成新相, 界面成分由 $C_{\beta S}$ 向 $C_{\beta L}$ 转变。③ 等温凝固阶段。随着复层之间的互扩散进一步进行, 液固溶解扩散反应逐渐达到稳定状态, 随着反应的进行液态金属逐渐减少直至液态金属完全消耗, 界面处成分达到 $C_{\alpha L}$, 随后的过程中固态扩散将占据主导地位。④ 均匀化扩散阶段。随着扩散处理时间的延长, 固液反应区域与高熔点复层间进一步扩散, 导致复层金属内部的均质化。在此过程中界面处溶质浓度峰值随着时间的推移逐渐减少, 降低至溶解度极限 $C_{\alpha S}$ 以下。至此, 扩散合金化过程完成。

叠层复合材料的扩散合金化过程中往往伴随着相变, 在界面上生成金属间化合物。界面处生成相析出及成长机制是受扩散控制的反应扩散机制, 其受到扩散热力学和动力学的共同影响, 界面处化合物的析出、成长机制十分复杂。因此研究界面区金属间化合物相的生成和生长行为的机理, 对扩散合金化过程控制有非常重要的理论及现实意义。

针对该过程化合物的生长动力学问题, 学者们提出了不同的模型来描述该过程。这些理论模型基本都是基于菲克定律质量守恒论点。国内学者何鹏等^[20]对异种金属扩散连接界面金属间化合物的生成进行了深入的研究, 提出一种异种金属界面处金属间化合物新相形成的机理: 通量-能量原则, 指出扩散连接接头界面处生成相的动力学驱动力取决于各组元自身的特性, 生成相的组元及比例应按原子扩散通量比优先生成; 多组元金属界面处的金属间化合物生成相原则遵循通量-能量原则, 即按照界面处的原子扩散通量比优先生成热力学驱动力最大的相。并且指出在多组元材料在扩散合金化过程中, 通量-能量能力相当的两种或多种金属间化合物有可能同时形核长大, 而在界面处形成混合的金属间

化合物层。

2 D-KH 工艺在贵金属中温脆性钎料制备中的应用

在钎焊材料中, 熔化温度在 400~600℃之间的钎料主要为 Au 基和 Ag 基贵金属钎料, 钎料体系主要有 AgCu 系和 AuAg 系^[19]。在 Ag-Cu 钎料中加入 Sn、In、Ge、Si 等组元的称为 Ag-Cu 系中温脆性钎料, 在 Au-Ag 中加入 Ge、Si 组元称为 Au-Ag 系中温脆性钎料, 如: AgCuSn、AgCuIn、AgCuInSn、AgCuGe、AgCuSi、AuAgGe、AuAgSi、AuAgGeSi、AuIn、AuSn 等。这些钎料都有一个共同的特点, 组织中都部分或全部由脆性相组成, 加工性能较差, 难于采用传统压力加工的方法制备成型材, 被称之为贵金属中温脆性钎料。

贵金属中低温钎料主要应用于电子封装行业, 为方便使用一般情况下需要将钎料加工成 0.05~0.2 mm 厚的带材或直径为 0.2~0.5 mm 的丝材或者进一步加工为预成型焊片、焊环等。这就对焊料的加工成型提出了要求。

国内外很多专家学者对这类钎料的成分、组织、结构变化规律进行了研究, 采用快速凝固法^[22-23]、热机械加工法^[24]、包覆热轧/冷轧结合中间退火^[26-27]等方法研究了这类钎料的成型技术, 解决了部分钎料的成型问题。国外相关文献和国内早期研究实践表明, 对于共晶型或类共晶型脆性合金钎料采用叠轧复合-扩散合金化工艺制备, 可以取得预期的实用结果。

叠轧复合-扩散合金化工艺在贵金属钎料制备中的最典型应用是 AuSn20(质量分数, %)共晶焊料的成型制备。AuSn20 合金作为高可靠性微电子器件封装材料, 因其各方面的优良性能引起了国内外学者的广泛关注^[6, 28-29]。但是由 Au-Sn 合金相图^[30]可知 AuSn20 共晶合金全部由脆性 ζ' (Au5Sn)和 δ (AuSn)金属间化合物组成, 合金脆性大, 要制备满足封装使用要求的箔带材和预成型片非常困难。电子工业的蓬勃发展带来的巨大需求促使国内外学者对 AuSn20 合金型材制备工艺进行了深入的研究。

美国专利[1]介绍了采用层状复合工艺制备 AuSn20 共晶钎料的方法。该方法采用金锡叠层呈 Sn/Au/Sn/.....Au/Sn 结构形式, 叠轧复合成钎料箔带材。该方法最终制得的焊片由金层和锡层组成, 而且这种方法将锡层放在表层, 在焊接时, 锡可能

先流失,或先与母材发生反应,使中间的金层由于缺乏足够的 Sn 而不能发生共晶反应,在焊接温度下未能熔化完全,从而导致严重的焊料成分偏析,影响焊接头质量。

日本专利[3]采用相似的方法对 AuSn20 共晶钎料的成型工艺进行了研究。该方法对 Au/Sn/Au..... 叠层结构不断重复高压冷压合和真空去应力退火,最终获得所需的金锡共晶叠层焊片。该方法最终制得的焊片由金层,锡层和扩散层组成,同样存在与上述焊接过程中成分偏析的问题。

昆明贵金属研究所在层状复合工艺制备 AuSn20 共晶钎料的基础上对复合箔带材进行了合金化热处理,总结提出了叠轧复合-扩散合金化工艺(D-KH 法)^[5]。并报道了叠轧复合-扩散合金化工艺制备的 AuSn20 合金箔带材相组成和相结构的研究结果^[31]。该方法最终制得的焊片由 ζ' (Au5Sn)和 δ (AuSn)两相组成,与熔铸法制得的 AuSn20 合金焊料相组成相同。李伟等^[34]研究了采用叠轧复合-扩散合金化工艺制备 AuSn20 共晶钎料箔带材的微观组织(如图2)。同时刘泽光教授研究了采用该工艺制备的 AuSn20 合金系列产品在微电子器件封装领域的应用。结果表明该方法制备 AuSn20 合金箔带材的物理性能、钎焊特性、工艺性能与熔铸法和急冷法制备的 AuSn20 合金箔带材相近^[32]。该方法结合了

以上美国和日本2种工艺的优点,同时克服了上述2种方法的缺点,焊料在焊接过程中不会发生偏析,能够形成质量优良的焊接接头。

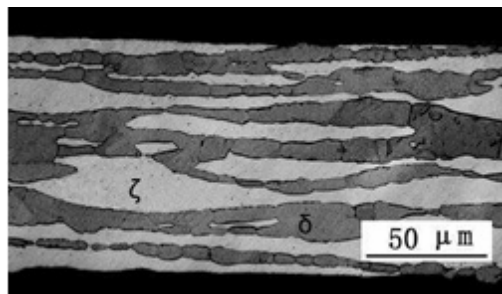


图2 D-KH 法制备 AuSn20 共晶钎料箔带材的微观组织图像
Fig.2 Microstructure of AuSn20 eutectic solder foil prepared by D-KH method

本文作者采用叠轧复合-扩散合金化工艺对 Ag57.6Cu22.4Sn20(质量分数,%)脆性钎料的成型问题进行了深入的研究。通过实验制得了 0.8~0.15 mm 系列厚度的 Ag57.6Cu22.4Sn20 合金带材,并且与熔铸法制得的合金焊料进行了对比。图3为 Ag57.6Cu22.4Sn20 合金在 Cu 上润湿铺展照片。结果表明 D-KH 法(b)制备的钎料合金润湿铺展性能达到甚至超过熔铸法(a)制备钎料的水平。

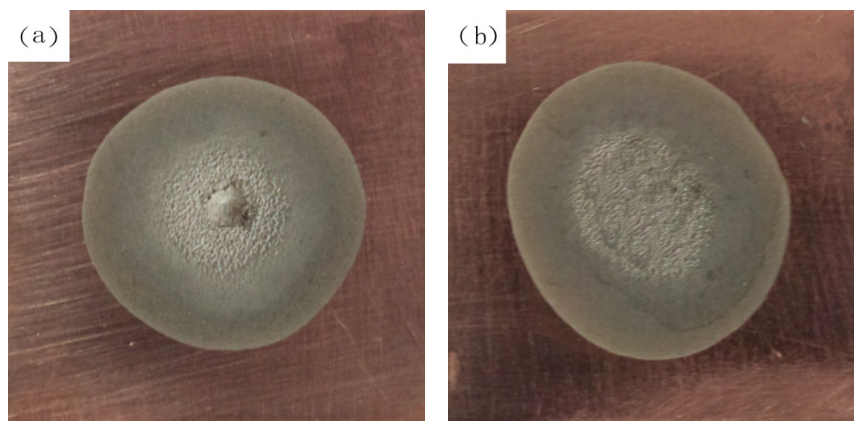


图3 Ag57.6Cu22.4Sn20 钎料合金在 Cu 上的润湿铺展照片

(a. 熔铸法; b. D-KH 法)

Fig.3 Images of wetting and spreading between Ag57.6Cu22.4Sn20 solder alloys and Cu substrate

(a. As-cast; b. D-KH method)

表1为 Ag57.6Cu22.4Sn20 合金钎焊 Cu 接头剪切强度,焊接参数为 580℃/3 min。D-KH 法制备的钎料合金的剪切强度较熔铸法制备的钎料合金要

高,并且 D-KH 法的剪切强度公差较熔铸法小,说明采用 D-KH 法制备的钎料薄带钎焊 Cu 接头强度更高,稳定性更好一些,性能更加优异。

表 1 Ag57.6Cu22.4Sn20 合金钎焊接头的剪切强度

Tab.1 Shear strengthes of Ag57.6Cu22.4Sn20 alloy brazed joints

方法	剪切强度/MPa	平均剪切强度/MPa
熔铸法	139.3, 146.4, 155.4	147.0
D-KH 法	164.3, 157.9, 157.9	160.1

通过对比实验表明采用叠轧复合-扩散合金化工艺制备的 Ag57.6Cu22.4Sn20 合金箔带材各方面性能基本达到甚至超过同成分熔铸法制备钎料的性能要求, 为 AgCuSn 焊料的进一步推广应用创造了有利条件, 同时为该工艺推广至三元体系脆性钎料的制备做出了实际的贡献。

3 结语与展望

贵金属基中低温脆性钎料具有优良的钎焊性能, 良好的导热导电性能, 高耐热耐蚀性, 钎接头力学性能优异以及低的饱和蒸汽压等优点, 在电子器件、电真空元件、硬质合金刀具等钎接领域的应用十分广泛。但这些钎料全部或大部分由脆性相组成, 合金的塑性较差, 加工成形困难, 难以采用传统加工方法加工成所需型材, 影响该类钎料的推广应用。金属叠轧复合-扩散合金化工艺在贵金属中低温脆性钎料成型制备领域中的成功应用为解决脆性钎料的成型制备提供了一种切实可行的方法, 能够解决部分脆性钎料的成型问题。同时也为其他领域脆性材料加工问题提供了一种新途径, 是一种值得推广应用的工艺方法, 可以尝试推广至更广泛的合金体系。另一方面, 在采用该工艺制备钎料的过程中由于复合界面过多必然带来钎料清洁性问题, 这对复层金属的表面处理提出了更高的要求, 在材料的加工制备过程中必须严格控制。

参考文献:

- [1] Coad B C. Low-melting point materials and method of their manufacture: US, 3181935[P]. 1965-05-04.
- [2] Tokuriki Honten Co Ltd. Gold-tin composite brazing filler metal and its production: Japan, 58-100992A[P]. 1983-01-03.
- [3] Tokuriki Honten Co Ltd. Production of gold-tin type alloy brazing filler metal: Japan, 58-100993A[P]. 1983-01-02.
- [4] 刘泽光, 杨富陶, 顾开源. 金锡钎料的制造方法: 中国, 10263940[P]. 1992-11-25.
- [5] 刘泽光, 罗锡明, 陈登权, 等. 金锡共晶合金箔带材制造方法: 中国, 03105811.6[P]. 2003-07-25.
- [6] 刘泽光, 陈登权, 罗锡明, 等. 微电子封装用金锡合金钎料[J]. 贵金属, 2005, 26(1): 62-65.
Liu Zeguang, Chen Dengquan, Luo Ximing, et al. Gold-tin alloy solder for the package of microelectronics[J]. Precious Metals, 2005, 26(1): 62-65.
- [7] Lesuer D R, Syn C K, Sherby O D, et al. Mechanical behaviour of laminated metal composites[J]. International Materials Reviews, 1996, 41(5): 169-197.
- [8] 马志新, 胡捷, 李德富, 等. 层状金属复合板的研究和生产现状[J]. 稀有金属, 2003, 27(6): 799-802.
Ma Zhixin, Hu Jie, Li Defu, et al. Overview of research and manufacture of layer-metal composite plate[J]. Chinese Journal of Rare Metal, 2003, 27(6): 799-802.
- [9] 汤富麟. 异步单机连轧研究[J]. 钢铁, 1979, 14(6): 43-55.
Tang Fuling. Asynchronous one-stand tandem mill[J]. Iron and Steel, 1979, 14(6): 43-55.
- [10] 于九明, 于长生, 齐克敏, 等. 钢和铝异温叠轧复合机理的研究[J]. 钢铁, 1995, 30(8): 44-47.
Yu Jiuming, Yu Changsheng, Qi Kemin, et al. Bonding mechanism of steel-Al clad plate by rolling at different temperature[J]. Iron and Steel, 1995, 30(8): 44-47.
- [11] Durst G. A new development in metal cladding[J]. J Met, 1956, 12(9): 345-349.
- [12] Burton M S. Metallurgical principles of metal bonding[J]. The Welding Journal, 1954, 33(11): 1051-1057.
- [13] Parks J M. Recrystallization welding[J]. The Welding Journal, 1953, 32(5): 209-222.
- [14] 卡扎科夫 H Q. 材料的扩散焊接[M]. 北京: 国防工业出版社, 1982.
- [15] 何康生, 曹雄夫. 异种金属焊接[M]. 北京: 北京机械工业出版社, 1986.
- [16] Tuah-Poku Isaac, Dollar M, Massalski T B. A study of the transient liquid phase bonding process applied to a Ag/Cu/Ag sandwich joint[J]. Metallurgical Transactions A 1988, 19(3): 675-686.
- [17] 谭新才, 顾正秋, 蔡英翘. 四辊组合孔型轧制圆材时轧制压力的数学模型[J]. 钢铁, 1989, 24(6): 30-34.
Tan Xincai, Gu Zhengqiu, Cai Yingqiao. Mathematical model of rolling force for bar mill with four-roll pass[J]. Iron and Steel, 1989, 24(6): 30-34.

- [18] 刘浪飞. 精密合金层状复合材料轧制变形规律的研究[D]. 长沙: 中南工业大学, 2000.
- [19] MacDonald W D, Eagar T W. Transient liquid phase bonding[J]. Annual Review of Materials Science, 1992, 22(1): 23-46.
- [20] 何鹏, 张九海, 钱乙余, 等. 扩散连接接头金属间化合物新相的形成机理[J]. 焊接学报, 2001, 22(1): 53-55.
He Peng, Zhang Jiuhai, Qian Yiyu, et al. Forming mechanism of interface intermetallic compounds for diffusion bonding[J]. Transaction of the China Welding Institution, 2001, 22(1): 53-55.
- [21] 柳砚, 徐锦锋, 翟秋亚, 等. 低蒸汽压中温钎料研究进展[J]. 铸造技术, 2011, 32(10): 1435-1438.
Liu Yan, Xu Jinfeng, Zhai Qiuya, et al. Research progresses on medium temperature brazing alloys with low vapor pressure[J]. Foundry Technology, 2011, 32(10): 1435-1438.
- [22] 崔大田, 王志法. 快速凝固新型 Au-Ag-Ge 合金薄带的制备[J]. 材料热处理学报, 2010, 31(1): 40-43.
Cui Datian, Wang Zhifa. Preparation of rapidly solidified new-type Au-Ag-Ge alloy ribbon[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2010, 31(1): 40-43.
- [23] 邹家生, 许志荣, 初雅杰, 等. 非晶态焊接材料的特性及其应用[J]. 材料导报, 2004, 18(4): 17-26.
Zou Jiasheng, Xu Zhirong, Chu Yajie, et al. Characteristics and application of amorphous welding materials[J]. Materials Review, 2004, 18(4): 17-26.
- [24] 张惠. Ag-Cu-In-Sn 低温钎焊料制备技术的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
- [25] Kimjo Yoshio. Manufacture of gold-tin alloy foils by electroplating for brazing: Japan, 200026989[P]. 1998-07-10.
- [26] Hosking F M, Stephens J J, Rejent J A. Intermediate temperature joining of dissimilar metals[J]. Welding Journal, 1999, 78(4): 127-136.
- [27] 莫文剑, 王志法, 崔大田. Au-Ag-Si 钎料薄带加工工艺的研究[J]. 热加工工艺, 2005, 34(1): 19-20.
Mo Wenjian, Wang Zhifa, Cui Datian. Study on processing of the Au-Ag-Si solder ribbon[J]. Hot Working Technology, 2005, 34(1): 19-20.
- [28] Oppermann H, Hutter M, Klein M, et al. Flip chip reliability of GaAs on Si thinfilm substrates using AuSn solder bumps[J]. Materials, Technology and Reliability of Advanced Interconnects, 2005(863): 327-338.
- [29] 周涛, 汤姆·鲍勃, 马丁·奥德, 等. 金锡焊料及其在电子器件封装领域中的应用[J]. 电子与封装, 2005, 5(8): 5-8.
Zhou Tao, Tom Bobal, Martin Oud, et al. An introduction to eutectic Au/Sn solder alloy and its performs in microelectronics/optoelectronic packaging applications[J]. Electronic and Packaging, 2005, 5(8): 5-8.
- [30] Ciulik J, Notis M R. The Au-Sn phase diagram[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 191(1): 71-78.
- [31] 刘泽光, 陈登权, 许昆, 等. D-KH 法制备金锡合金的组织与结构[J]. 贵金属, 2005, 26(3): 30-33.
Liu Zeguang, Chen Dengquan, Xu Kun, et al. Structure analysis of gold-tin alloy prepared by D-KH method[J]. Precious Metals, 2005, 26(3): 30-33.
- [32] 刘泽光, 陈登权, 罗锡明, 等. 金锡钎料性能及应用[J]. 电子与封装, 2004, 25(2): 24-40.
Liu Zeguang, Chen Dengquan, Luo Ximing, et al. Property and application of gold-tin solder[J]. Electronic and Packaging, 2004, 25(2): 24-40.
- [33] 刘泽光, 陈登权, 李伟, 等. 新型中温金基钎料研究[J]. 贵金属, 2010, 31(2): 41-48.
Liu Zeguang, Chen Dengquan, Li Wei, et al. Research of new mid-temperature solder of Au-baseis alloy[J]. Precious Metals, 2010, 31(2): 41-48.
- [34] 李伟, 许昆, 陈登权, 等. 金锡合金钎料焊膏与箔材钎焊性能对比研究[J]. 贵金属, 2013, 34(1): 25-28.
Li Wei, Xu Kun, Chen Dengquan, et al. Performance comparison between Au-Sn alloy solder paste and solder foil[J]. Precious Metals, 2013, 34(1): 25-28.