# 凝固速率对 Sn-3.5Ag 合金的凝固组织的影响

魏明霞<sup>1</sup>,谢 明<sup>2\*</sup>,孙绍霞<sup>2</sup>,王  $松^2$ ,张吉明<sup>2</sup>,胡洁琼<sup>2</sup>,王塞北<sup>2</sup>,李爱坤<sup>2</sup>

(1. 中航工业沈阳黎明航空发动机(集团)有限责任公司, 沈阳 110043;

2. 昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要:采用石墨模、钢模、水冷铜模和快速凝固甩带等方式,以金相显微镜、扫描电镜、X 射线 衍射等分析检测手段,系统研究了 Sn-3.5Ag 共晶合金在不同凝固速率的条件下,合金显微组织、相 组成结构等的特征,分析了 Sn-3.5Ag 共晶合金在不同凝固速率下显微组织及相结构的变化规律。结 果表明, Sn-3.5Ag 共晶合金由 β-Sn 相和 Ag<sub>3</sub>Sn 相组成。石墨模冷却为规则的层片状共晶组织,钢 模和水冷铜模冷却时,合金组织为细小的块状组织,快速甩带冷却为更加细小的块状组织。 关键词:凝固速率;共晶合金;显微组织;相结构;规律 中图分类号:TG146.3<sup>+</sup>2 文献标识码:A 文章编号: 1004-0676(2015)S1-0033-05

## Influence of Solidification Rate on Microstructure Structure of Sn-3.5Ag Alloy

 WEI Mingxia<sup>1</sup>, XIE Ming<sup>2</sup>\*, SUN Shaoxia<sup>2</sup>, WANG Song<sup>2</sup>, ZHANG Jiming<sup>2</sup>, HU Jieqiong<sup>2</sup>, WANG Saibei<sup>2</sup>, LI Aikun<sup>2</sup>
 (1. Shenyang Liming Aero-engine(Group) Co. Ltd., Shenyang 110043, China; 2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: Used the graphite die, steel mould, water-cooled copper mold and rapid solidification method, etc., and metallographic microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction analysis and detection methods to systematically study the characteristics of the microstructure, phase composition of Sn-3.5Ag eutectic alloy under the conditions of different solidification rate. The results show that Sn-3.5Ag eutectic alloy is composed by  $\beta$ -Sn phase and Ag<sub>3</sub>Sn phase. The microstructure is the regular arrangement of lamellar-type structures for graphite die cooling; The microstructure is the small block structure for metal mould and water-cooled copper mold cooling; when the solidification rate reached rejection with rapid solidification, the microstructure is finer block structure.

Key words: solidification rate; eutectic alloy; microstructure; phase structure; law

随着电子工业产品逐步向无铅化的发展, Sn-Pb 合金焊料中的 Pb 已逐步被 Ag、Cu 等其它元素组分 所替代,例如 Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Au、Sn-Zn、 Sn-Ag-Cu 等无铅焊料<sup>[1-2]</sup>。在众多的无铅焊料中, Sn-Ag 钎料以其良好的润湿性、较高的力学性能以 及优异的抗疲劳性能,被推荐为 Sn-Pd 合金钎料的 替代品<sup>[3]</sup>。目前,研究和开发新型无铅焊料的方法 主要有三种<sup>[4]</sup>:① 通过快速凝固方法,制备出性能 优异的无铅焊料。② 在无铅焊料中添加新组员元素 来提高焊料的各项性能,通过在里面添加一定量的 Ag、Cu、Zn、In、稀土等元素来改善焊料的熔点、 力学性能或钎焊性能等。③ 通过在焊料基体中添加 新的增强相的方法制备无铅焊料,以改善焊料的各 项性能等;其添加相的种类很多,主要是金属、碳 化硅或氧化物等,添加物的形态也可以是颗粒、纤 维或晶须等,不同的添加物会对焊料性能产生不同 的影响。

随着无铅焊料的广泛应用,对其性能和成本提

收稿日期: 2015-08-16

第一作者:魏明霞,女,高级工程师,研究方向:有色金属材料。E-mail: joanr8210@163.com

<sup>\*</sup>通讯作者:谢明,男,博士,研究员,研究方向:粉末冶金材料。E-mail: powder@ipm.com.cn

出了更高的要求,而铸锭的性能与铸锭的凝固组织 息息相关,关于凝固速率对铸锭组织性能的影响研 究还相对较少。因此,为了更好地适应市场的需要, 本文通过对比不同凝固速率 Sn-3.5Ag 共晶合金的 组织特征,研究合金的凝固速率、组织结构之间的 关系,对无铅焊料的研究及应用,具有一定的理论 意义。

## 1 实验

采用纯度为 99.99%的 Sn 和 Ag 为原材料, 化学 成分为 96.5 wt%的 Sn+3.5 wt%的 Ag, 在中频感应 电炉中进行合金化,为确保样品成分均匀,整个熔 炼过程需加以搅拌,在 500℃精炼后保温 10min,最 后浇铸到不同凝固速率的模型中,分别是:石墨模、 钢模、水冷铜模制备合金铸锭;并采用快速凝固甩 带法制备合金片材。3 种不同凝固速率的铸锭尺寸均 为直径Φ10mm,长度 80mm;片材尺寸为宽度 10mm、 厚度 50m。采用 HVDS-II 真空甩带机制备快速凝固 带材,采用 TTR III 型转靶 X 射线衍射仪进行合金 XRD 分析,采用 S-3400N 型扫描电镜及能谱仪分析 合金的组织形貌及构成元素等。

## 2 结果与讨论

#### 2.1 凝固组织特征及相结构

图 1(a)为 Sn-3.5Ag 合金在石墨模中凝固时获得 的金相显微组织,由图可以看出,凝固速率较低的 情况下(石墨模一般冷却速率为 10℃/s)<sup>[5]</sup>,共晶合金 接近平衡凝固,发生共晶反应 L→ε+(β-Sn),其凝固 后的组织比较均匀,呈层片状的共晶组织。为了进 一步确定合金组织中的相结构,合金进行了 X-射线 衍射分析,图 1(b)为合金的 X-射线衍射谱线,从谱 线的分析结果可知,合金组织中只有 β-Sn 相和 Ag<sub>3</sub>Sn 相(ε)结构,两相共同组成均匀的层片状结构 的共晶组织。







Fig.2 X-Ray diffraction spectrums of the Sn-3.5Ag alloy

### solidified under different cooling rates

[A. Steel mould, B. Water-cooled copper mold; C. rapid quenching]

图 2 为不同凝固速率下 Sn-3.5Ag 合金的 X 射 线衍射谱线, 图 3 为不同凝固速率下 Sn-3.5Ag 合金 的 SEM 形貌组织。

从图 2 中可以看出, Sn-3.5Ag 合金在不同凝固 速率的条件下, 合金中均含有 β-Sn 相和 Ag<sub>3</sub>Sn 相; 白色晶粒区域为初生 β-Sn 相, 而周围灰色区域则是 由金属间化合物 Ag<sub>3</sub>Sn 相和 β-Sn 相构成的共晶相; 从各衍射峰的大小还可以看出, 具有较高凝固速率 时, β-Sn 相和 Ag<sub>3</sub>Sn 相晶粒度都比较细小和均匀。



图 3 不同冷却速度下 Sn-3.5Ag 合金的 SEM 形貌组织 [(a). 钢模组织;(b). 水冷铜模组织;(c). 甩带组织] Fig.3 SEM images of Sn-3.5Ag alloy solidified under different cooling rates

[(a). Steel mould, (b). Water-cooled copper mold; (c). rapid quenching]

从图 3 可以看出,在不同的凝固速率条件下 Sn-3.5Ag 合金的铸锭组织均呈现出小块状组织,其 组织结构差异显著;随着凝固速率的增加(钢模一般 冷却速率为 100℃/s,水冷铜模一般冷却速率为 1000℃/s,快速凝固甩带冷却速率为 10000℃/s)<sup>[6]</sup>, 合金的组织结构成为细小的块状组织,各成分相分 布更加均匀。

#### 2.2 不同凝固速率下的相组成

图 4 为 Sn-Ag 亚稳共晶反应示意图。



(a. Ag<sub>3</sub>Sn; b.  $\beta$ -Sn; c. Te-eutectic temperature)

由图 4 可知, Sn-3.5Ag 合金在非平衡凝固条件 下, 伪共晶区域偏向于界面光滑且晶体结构复杂的 Ag<sub>3</sub>Sn 相区域,即实际亚稳共晶反应点为 c 点, 其凝 固过程演变为: L→初生 β-Sn 相+Ag<sub>3</sub>Sn+β-Sn 相。在 石墨模凝固的条件下, 合金的冷却速率达到了非平 衡凝固的条件, 因此其微观组织形貌也呈现出了典 型的过共晶组织结构。造成这一现象的原因是由于 该合金中不同相的生长速度与过冷度的关系相差很 大, Ag<sub>3</sub>Sn 相需要很小的过冷度就能形核生长, 其生 长速率随过冷度的增大而快速下降, β-Sn 相却需要 较大的过冷度才能形核, 但其生长速度很快。所以, 合金在非平衡凝固条件下, 当合金产生较大动力学 过冷时, Ag<sub>3</sub>Sn 相的生长受到了抑制, 而 β-Sn 晶粒 却较易形核且快速生长, 最后形成了块状均匀结构 的初生 β-Sn 晶粒。

#### 2.3 凝固速率与凝固组织之间的关系

因为二次枝晶间距是衡量合金显微组织结构是 否细密的主要指标。所以,为了精确测量冷却速度 对 β-Sn 相产生及细化的影响,采用对石墨模、水冷 铜模和快速凝固甩带合金组织中 β-Sn 晶粒尺寸进行 了测量,并对 SEM 扫描照片中 β-Sn 晶粒的面积和 含量进行了统计分析,每个样品测 10 次,取算术平 均值做最后结果,结果如表 1 所示。

## 表 1 不同凝固速率下 Sn-3.5Ag 合金中初生 β-Sn 平均晶粒 尺寸及体积分数

Tab.1 The average grain sizes of primary  $\beta$ -Sn crystal and the volume fractions of Sn-3.5Ag alloys solidified under different cooling rates

0			
凝固速率/(℃/s)	$10^{1}$	10 <sup>3</sup>	10 <sup>5</sup>
平均支晶间距/μm	28	7	1.5
初生β-Sn枝晶含量/%	27.7	34.4	56.8
凝固时间/s	300	0.02	0.0004

从表 1 可以看出,随着凝固速率的增加,3 个样 品组织中初生 β-Sn 相晶粒尺寸逐渐减小,但初生 β-Sn 枝晶所占的体积分数逐步增加。

根据经典共晶凝固理论,共晶反应中枝晶的凝 固时间和熔化细枝晶的时间大致相等,且分别满足 枝晶熔化时间<sup>[7-8]</sup>:

$$t_c = \rho_s \Delta H_m m_L C_L (1-k_0) d_2^3 / (16\sigma T_L D_L)$$
 (1)  
当合金成分一定时,枝晶熔化时间式(1)可以变为:

$$t_{\rm c} = \alpha d_2^3 \tag{2}$$

式(2)中,  $\alpha$  是与材料有关的常数,  $t_c$  为熔化细枝晶所 需要的时间;  $d_2$  为二次枝晶臂间距; 另外, 二次枝 晶凝固时间可以粗略的表示为<sup>[9-10]</sup>:

$$t_{\rm c} = \Delta T_{\rm s} / G_{\rm v} \tag{3}$$

式(3)中, $\Delta T_s$ 为非平衡凝固的温度区间;  $G_v$ 为冷却速度。将式(3)代入式(2)中可得:

$$\Delta T_{\rm s}/G_{\rm v} = \alpha d_2^{3} \tag{4}$$

$$d_{\rm s}^{3} = \Delta T / (\alpha G_{\rm s}) \tag{4}$$

$$u_2 - \Delta I_s / (a O_v) \tag{4}$$

当合金成分一定时,上述公式也可表示为:  $d_{7}=\alpha t_{f}^{n}$ 

式中, α 和 n 均为与材料种类和成分有关的常数; 上 式则为二次枝晶臂间距 d<sub>2</sub>与凝固时间 t<sub>f</sub>的关系式。 对于不同类型的合金,可以事先求出这个关系式, 然后就可以通过测量二次枝晶臂间距来算出这个位 置的凝固速率。目前,这种方法已经可以取代热分 析法用来推导铸件局部地区的凝固速率了。

图 5 是本实验运用 Origin 软件将测得的  $\beta$ -Sn 二 次枝晶臂间距的值作为各自凝固时间的函数进行的 拟合曲线,拟合得到函数  $d_2=9.09t_f^{0.18}$ 。可以看出拟 合得到的函数与公式(5)符合较好。



图 5 Sn-3.5Ag 合金中二次枝晶臂间距与凝固时间的关系 Fig.5 Relations between the secondary dendrite arm spacing and solidification time in Sn-3.5Ag alloy

## 3 结论

(1) 在石墨模条件下凝固时, Sn-3.5Ag 共晶合 金无成分过冷,合金组织由 β-Sn 和 Ag<sub>3</sub>Sn 两相组成 规则的层片状共晶组织。

(2) 当在水冷铜模和甩带快速凝固条件下凝固时,随着凝固速率的增大,初生β-Sn相平均晶粒尺 寸减小,合金中形成的Ag<sub>3</sub>Sn金属间化合也随着凝 固速率的增大而生长受到抑制,从而形成细小均匀 的块状组织。

(3) 随着凝固速率的增加, Sn-3.5Ag 共晶合金 组织中初生 β-Sn 相晶粒尺寸逐渐减小, 但初生 β-Sn 晶粒所占的体积分数逐步增加。

**致谢:**杨有才、陈永泰、刘满门、朱 刚、李再久、陈松等 同事对本文亦有贡献。

#### 参考文献:

(5)

- [1] Fawzy A, Fayek S A, Sobhy M, et al. Tensile creep characteristics of Sn-3.5Ag-0.5Cu solder reinforced with nano-metric ZnO particles[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014(603): 1-10.
- [2] 莫文剑, 王志法, 王海山, 等. Au-Ag-Si 钎料合金的初步研究[J]. 贵金属, 2004, 25(4): 45-51.

- [3] 张亮, Tu K N, 郭永环, 等. 稀土元素 Eu 对 SnAgCu 钎 料组织与性能影响[J]. 稀有金属, 2015, 39(1): 11-15.
- [4] 马鑫, 董本霞. 无铅钎料发展现状[J]. 电子工艺技术, 2002, 23(2): 47-52.
- [5] Kim K, Huh S, Suganuma K. Effects of cooling speed on microstructure and tensile properties of Sn-Ag-Cu alloys[J]. Materials Science and Engineering: A, 2002, 333(1): 106-114.
- [6] Lavernia E J, Srivatsan T. The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications [J]. Journal of Materials

Science, 2010, 45(2): 287-325.

- [7] Zhang C, Sun J, Xu J, et al. Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn-Ag alloys[J]. Electrochimica Acta, 2012(63): 302-311.
- [8] 何纯孝,马光辰,王文娜.贵金属合金相图[M].北京: 冶金工业出版社,1983:83-85.
- [9] 孙磊, 张亮. Sn-Ag-Cu 系无铅钎料的研究进展[J]. 电焊 机, 2014, 44(12): 6-9.
- [10] 邓忠民, 吕贤勇, 郑福前, 等. 某些金属元素对 Ag-Sn 合金内氧化速度的影响[J]. 贵金属, 2001, 22(1): 8-11.