Au-20Sn 合金的急冷制备及钎焊性能

赵晓然¹,赵明宣²,武海军¹,俞建树¹,刘 毅¹,许 昆^{1*} (1. 昆明贵金属研究所,昆明 650106; 2. 上海宇航系统工程研究所,上海 201108)

摘 要:用单辊旋淬法制备了 Au-20Sn 合金薄带钎料,利用差示扫描量热分析(DSC)、X 射线衍射 分析(XRD)及场发射扫描电镜(FESEM)等方法对合金的熔化特性、相组成及显微组织进行了观察分 析,并研究了与 Cu、Ni 基材的焊接性能。结果表明,急冷钎料合金熔化温度低于共晶点且随铜辊 转速发生变化,铜辊转速越快,熔点越低,急冷合金显微组织细小均匀,棒状或卵状 δ-AuSn 相分 布于基体组织上,晶粒尺寸可达纳米级;急冷法抑制了脆性相 ζ'-Au₅Sn 的形成,改善了合金塑性性 能;急冷钎料薄带与 Cu、Ni 基材表面润湿优良,在 Cu 基材上扩散距离更远,形成无针状组织析出 的界面层;与 Ni 形成疏松的颗粒状 IMC 层; Cu 基体的焊接接头抗剪强度高于 Ni 基体。 关键词:金属材料;急冷凝固;Au-20Sn 合金;显微组织;钎焊 中图分类号:TG425 文献标识码:A 文章编号:1004-0676(2019)03-0017-06

Au-20Sn Alloys Prepared by Rapid Solidification and Their Brazing Performance

ZHAO Xiaoran¹, ZHAO Mingxuan², WU Haijun¹, YU Jianshu¹, LIU Yi¹, XU Kun^{1*} (1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China;

2. Institute of Aerospace System Engineering Shanghai, Shanghai 201108, China)

Abstract: Rapidly quenched Au-20Sn alloy ribbons were prepared by single roller melt-spinning. Their melting characteristics, phase composition, micro-structure were characterized by DSC, XRD and FESEM. The welding capability on Cu and Ni were also investigated. The results showed that the melting point of rapidly quenched Au-20Sn alloy is lower than the eutectic melting point and depends on the rotation speed of the copper roll. The faster the roller rotation speed is, the lower the melting point is. The microstructure of the quenched alloys is fine and uniform, and the rod-shaped or ovate δ -AuSn phase is distributed on the matrix structure, and the grain size can reach the nanometer scale. The quenching method inhibits the formation of brittle phase ζ '-Au5Sn and improves the structure and mechanical properties of alloys. The solder ribbons have excellent wettability with Cu and Ni substrates, and spread farther on the Cu substrate to form an interface layer which is free of needle-like structure, and form a loose granular IMC layer with Ni.. The welded joint of Cu matrix has higher shear strength than Ni matrix. This is attributed to their diffusion distance and different interface. The diffusion distance of solder on Cu is further than Ni. Uniform thickness interface is formed with Cu, while granule IMC interface is formed with Ni. Key words: metal materials; rapid solidification; Au-20Sn alloy; microstructure; brazing

Au-20Sn 合金理论共晶熔点为 280℃,具有焊 接强度高、无需助焊剂等优点,可替代铅基合金钎料,应用于高可靠微电子器件和光电子器件封装领 域^[1-2]。由于其在常温下的微观组织结构为粗大的 ζ'-Au₅Sn+δ-AuSn 共晶组织,导致加工过程中存在 脆性大难以成型等问题,用常规制造方法很难制备

收稿日期: 2018-03-07

基金项目:上海市空间飞行器机构重点实验室资助项目(YY-F805201706006)

第一作者:赵晓然,女,硕士研究生,研究方向:AuSn 钎焊材料的加工制备、钎焊工艺研究。E-mail: 1627159114@qq.com

^{*}通讯作者:许 昆,男,正高级工程师,研究方向:贵金属钎焊材料。E-mail: xk@ipm.com.cn

急冷凝固技术是一种远离平衡凝固低速生长区 而趋向于高速生长区凝固的新型制备薄带钎料的方 法,使合金熔液在冷却过程中实现较大的冷却速度, 从而实现瞬间形核和长大^[5]。其制备得到的薄带钎 料存在非晶或者微晶,延展性好、显微组织细小、 成分均匀,可改善合金性能^[6]。熔融金属液在一定 压力作用下喷射到高速转动的铜辊上, 与辊面接触 后迅速冷却凝固,随辊面转动形成薄带。日本专利 特开昭 54-10376 号公报中公开了利用单辊甩带法 获得厚度 50 µm 以下整体为非晶或表面层为非晶态 的薄带状 AuSn 合金。王檬等^[7]在专利中公开双辊 甩带快速凝固法制备 Au-20Sn 钎料, 可得到厚度可 控的薄带。Jean 等^[8]采用急冷凝固法制备 Au-20Sn 合金,发现急冷凝固 Au-20Sn 合金存在亚稳态 γ相, 亚稳态 γ 相的形成需极大的过冷度。刘锐等^[9]采用 双辊甩带法研究了 Au-20Sn 钎料合金,重点研究了 双辊甩带 Au-20Sn 合金的退火工艺。纵观国内外关 于急冷 Au-20Sn 合金的研究内容,发现其均未对急 冷合金组织特性和钎焊特性等进行深入研究。

本文参照国内外已有研究结果,采用单辊旋淬 法制备 Au-20Sn 合金钎料薄带,探讨急冷合金熔化 特性、显微组织特点及钎焊特性。

1 实验

以 Au(ω(Au)≥99.999%)、Sn(ω(Sn)≥99.99%) 为原料,按照质量分数配制 Au-20Sn 共晶合金,真 空感应熔炼炉反复翻转熔炼 3 次获得母合金,采用 真空单辊急冷旋淬系统甩带。母合金放入底部喷嘴 呈矩形开口的圆柱形石英管内,喷嘴狭缝尺寸 8×0.5 mm,喷嘴距辊面垂直距离为 3 mm;喷射气体为氩 气,喷射压力 0.02 MPa;冷却辊为铜辊,以铜辊转 速 3000、2800 和 2000 r/min,分别制备 1[#]、2[#]和 3[#] 薄带钎料样品。在 Cu、Ni 基体表面,在 330℃,钎 焊 3 min 进行润湿铺展和钎焊实验。

用 Rigaku Smartlab X 射线衍射仪相分析相结构; Netzsch STA-409 型差示扫描量热仪分析熔化特性(加热速率 10 K/min,参比材料为 Al₂O₃);场发射双束扫描电镜分析显微组织;岛津 AG-X100kN 型万能力学试验机测试钎焊接头抗剪强度,拉伸速度2 mm/min; WET-1200D 型动态润湿仪测试钎料的润湿角。

2 结果与讨论

2.1 熔化特性分析

熔化特性是衡量钎料钎焊性能的重要指标。对 软钎焊钎料,通常要求合金熔程短、熔化温度低。 图 1 是 Au-20Sn 母合金和急冷钎料薄带的 DSC 曲 线,图 2 为钎料薄带熔点与辊速的关系。



新了不同飛速剛奋的 Au-20Sn 音金 DSC 曲纹 Fig.1 DSC curves of Au-20Sn alloys prepared

at various roll speeds



从图 1 可看出,母合金和钎料薄带 DSC 曲线的 相同之处为:两者均且只有一个熔化吸热峰,此熔 化吸热峰对应 L→ζ+δ 共晶转变。不同之处在于: 与母合金相比,钎料薄带固相线和液相线温度有所降低,熔化温度区间缩短。从图2中可看出钎料薄带的固、液相线温度随铜辊速度发生变化,铜辊速度越快,钎料固、液相线温度越低。

急冷钎料熔程缩短,液相线温度降低,以及随 辊速发生改变的原因归结如下:急冷凝固过程中, 液态合金远离热力学平衡状态,在微观结构上呈现 一种具有较大温度起伏、能量起伏和成分起伏的非 平衡状态,短程扩散后快速形成固溶体,吸收大量 合金潜热。在进行熔化特性分析加热过程中释放合 金潜热,达到熔化温度时,转化为液态相较普通钎 料更为迅速,促使熔化过程快速进行,从而熔程缩 短^[10];合金熔点与共晶激活能有关,共晶激活能越 小,合金越容易向液相转变,急冷钎料薄带共晶激 活能低于母合金,所以液相线温度低于母合金;此 外,王晓颖等^[11]发现共晶熔化激活能随冷却速率的 加快而减小,而冷却速率与铜辊速度有关,铜辊速 度越快,冷却速率越大。显然,辊速越快,钎料液 相线温度越低^[12]。

2.2 相组成和显微组织

图 3 分别为急冷凝固 Au-20Sn 钎料薄带和母合 金的 X 射线衍射图。





从图 3 中可以看出急冷凝固钎料薄带与母合金 物相组成相同,均由 ζ'-Au₅Sn 与 δ-AuSn 两种金属 间化合物组成。说明与母合金相比,急冷凝固钎料 没有新的物相生成。但仔细对比发现,急冷凝固钎 料的衍射峰呈现出一种与母合金不同的新特征: 衍 射峰宽化,衍射峰数目减少,以及最强衍射峰发生 偏移。衍射峰宽化说明钎料中可能存在非晶相,或 者有非晶相形成趋势。实验过程发现室温下新甩带 出的 Au-20Sn 钎料薄带具有塑性异常行为,可反复 弯折不脆断,随着放置时间延长,脆性逐渐增大, 塑性消失。推测其塑性行为可能与非晶相有关,塑 性行为消失可能是非晶相逐步转变为晶相,生成脆 性金属间化合物 ζ'-Au₅Sn 与δ-AuSn 引起;ζ'-Au₅Sn 和 δ-AuSn 相的最强衍射峰位置偏移,这有可能是 晶粒取向变化产生择优生长引起。急冷凝固过程中, 晶粒在喷铸压力和铜辊旋转的作用下产生定向流 动,相邻晶粒相互作用改变转动方向形成择优生长。

根据"绝热法"对 ζ'-Au₅Sn 和 δ-AuSn 相的相 对含量定量分析,其计算方法为:

$$\omega_X = \frac{I_X}{K_A^X \sum_{i=A}^N \frac{I_i}{K_A^i}}$$
(1)

式中 X 为测定目标, ω_X 为 X 的质量分数, A 表示 N 个相中被选定为内标相的物相; K_A^X 为两个物相 X 和 A 的参比强度值; I_i 为拟合强度。计算得到的 ζ -Au₅Sn 及 δ -AuSn 相含量列于表 1。

表1 Au₅Sn 和 AuSn 相含量参数

Tab.1 Au₅Sn and AuSn phase content parameters

| Solde alloys | Phase | <i>I/%</i> | Κ | W/% |
|--------------------------|--------------------|------------|-------|-----|
| Rapidly solidifed solder | Au ₅ Sn | 100 | 11.5 | 59 |
| | AuSn | 99.9 | 16.66 | 41 |
| Mater alloy | Au ₅ Sn | 100 | 11.62 | 73 |
| | AuSn | 43.22 | 13.83 | 27 |

由表 1 可看出,母合金以ζ'-Au₅Sn 相为主,急 冷合金ζ'-Au₅Sn 和δ-AuSn 相含量百分比近似相等。 与母合金相比,急冷凝固合金ζ'-Au₅Sn 相含量明显 降低,说明急冷凝固抑制了ζ'-Au₅Sn 相形成。郭德 燕等提出脆性ζ'-Au₅Sn 金属间化合物是影响合金后 续加工性能的主要因素,抑制脆性ζ'-Au₅Sn 相的形 成有利于改善合金铸态凝固组织及其加工性能^[13]。

从相析出所需的热力学动力学条件和固/液相 变的形核长大理论等方面对比分析急冷钎料与母合 金相含量不同:合金相的形成遵循热力学生成焓最 小原理,即生成焓越小,相越容易形成。胡洁琼等 对 AuSn 金属间化合物理论计算^[14]得到 *H*₀(Au₅Sn)= -2.078 eV, *H*₀(AuSn)=-1.811 eV,可知 Au₅Sn 相生 成焓最小,最易生成。铸态合金凝固时,较小生成 焓的 Au₅Sn 相优先析出,最先形核长大成为初生相, 合金液达到共晶熔点时,合金发生共晶反应生成 ζ-Au₅Sn+δ-AuSn 共晶组织,随后温度降低发生包析 反应,初生ζ-Au₅Sn 相和共晶ζ-Au₅Sn 相分别转变 为初生ζ'-Au₅Sn 相和共析ζ'-Au₅Sn 相,最终室温组 织由初生ζ'-Au₅Sn 相和ζ'-Au₅Sn+δ-AuSn 共析相组 成。通过杆杠定律进行相含量的理论计算,得到 ω_{ζ'-Au₅Sn}≈95.5%,ω_{δ-AuSn}≈4.5%。从凝固过程分析及 理论计算可知铸态合金相成分主要以ζ'-Au₅Sn 相为 主。但对急冷凝固钎料,合金凝固过程的热力学条 件不同于铸态合金凝固时的热力学条件,发生了很 大变化。液态金属严重偏离热力学平衡态,具有较 大的过冷倾向,合金冷却速率快,形核驱动力大, 此时液态合金中的初生相遵循热力学最稳定和系统 自由能最小化的原则,使平时与 Au₅Sn 金属间化合 物相比需较大驱动力的 AuSn 金属间化合物能快速 形核长大析出,又因喷铸条件下液/固界面移动速度 加快,溶质扩散不及时发生溶质截留现象,大部分 Au 被固溶在基体组织中,Au₅Sn 金属间化合物因得 不到足够的 Au 原子从而形成受到抑制,故急冷钎 料ζ'-Au₅Sn 和δ-AuSn 相含量百分比近似相等。

图 4 为铸态母合金和急冷凝固制备的 Au-20Sn 针料薄带横截面的显微组织。



(a). 母合金(Master solder); (b). 快速凝固钎料(Rapidly solidified solder)
 图 4 Au-20Sn 合金凝固组织 Fig.4 Solidification microstructures of Au-20Sn alloys

从图 4 中可见,铸态母合金呈典型的共晶层片 组织,急冷凝固合金组织形态不再呈共晶层片状而 是棒状或卵状组织分布于基体上,晶粒尺寸也小得 多,约为 50 nm,相邻晶粒存在一定取向分布。对 比 XRD 物相分析,参照 EDS 结果得知棒状或卵状 组织为 δ-AuSn 相,基体组织为ζ-Au₅Sn 相。这与宋 佳佳等^[15]在孕育形核处理金锡共晶合金猜测棒状 或卵状初生组织来源于 δ-AuSn 相一致。在快速凝 固条件下,合金结晶生长过程中生长速率提高,抑 制晶侧向分枝的产生和发展,获得一次轴高度细化 的胞状组织,又因凝固扩散时固液界面存在成分过 冷,较大的成分过冷使胞状组织平面化,形成平面 基体组织 ζ-Au₅Sn 相^[16],δ-AuSn 相在基体组织上析 出长大。

2.3 钎焊特性

图 5 为快速凝固钎料在 Cu 和 Ni 两种基体上的 润湿、铺展图片。



(a). Cu 基材(Cu substrate); (b). Ni 基材(Ni substrate)

图 5 快凝 Au-20Sn 合金铺展后表面形貌 Fig.5 Surface morphologies of Au-20Sn solder alloy after wetting

从图 5 中可以看出,快速凝固钎料在 Cu、Ni 基体上铺展面积大,润湿良好,铺展界面无裂纹及 气孔。动态润湿仪测量结果显示:钎料在 Cu、Ni 基体上的润湿角很小,接近 0°,优于母合金。

钎料在基体上的润湿,以粘性流动为主,粘度 越大,流动性越小,液体粘度的大小与钎料的温度、 熔化温度区间有关。急冷钎料的熔化温度区间减小, 粘度降低,流动性增强,在 Cu、Ni 基体的润湿铺 展能力提高^[17]。急冷钎料合金和 Cu、Ni 都属于反 应润湿。Cu 基体表面呈现液态收缩行为,主要是由 于 AuSn/Cu 的相互作用强,Cu 原子向钎料中扩散 溶解,与 Au、Sn 发生界面反应,生成熔点高低不 同的相。在降温凝固过程中,低熔点相率先凝固, 残余高熔点相无法与足量低熔点相反应,凝固铺展 驱动力不足,最终形成液态收缩表面^[18]。AuSn/Ni 界面反应程度低,未形成与 Cu 基体相似的界面形 态,但与普通钎料相比,却形成了良好的润湿环, 润湿环可以促进钎料的润湿铺展^[19]。

表 2 为急冷钎料合金分别钎焊 Cu、Ni的接头 抗剪强度。从表 2 中可以看出 Cu 接头钎焊强度高 于 Ni 接头钎焊强度。这主要是由于钎料在 Cu 基材 上的润湿性、扩散以及界面反应较充分, 钎料与 Cu 基板之间相互作用加强, 界面结合力增强, 从而抗 剪强度提高^[20]。

表 2 钎焊接头剪切强度

Tab.2 Shear strength of brazed joints on Cu/Ni

| Substrata | Shoor strongth/MDg | Average shear | |
|-----------|----------------------|---------------|--|
| Substrate | Shear strength/MPa | strength/MPa | |
| Cu | 66.88, 62.89, 75.99, | 67.11 | |
| | 63.96, 52.21, 80.76 | | |
| Ni | 52.85, 50.67, 52.05, | 54.53 | |
| | 51.01, 71.77, 48.85 | | |

图 6 为急冷凝固钎料与 Cu、Ni 基材形成的钎 焊接头显微组织。钎焊工艺参数:钎焊温度 330℃, 保温时间 3 min。从图 6 可以看出,钎料合金与 Cu、 Ni 均发生了良好的冶金反应,形成了界面结合紧 密,无气孔、裂纹等焊合较好的钎缝。





Fig.6 Interface microstructures of AuSn brazing on different substrates

对比 Cu 基体与 Ni 基体钎缝,发现钎料与 Cu 基体冶金结合更好,钎料界面层无针状组织析出。 EDS 能谱分析,相较于 Ni 基体,Cu 元素不仅存在 于界面过渡层也存在于钎料层,浓度沿钎料浓度方 向逐渐降低;而 Ni 元素仅存在于钎料的界面过渡 层。Cu 元素向钎料溶解扩散能力更强,扩散距离更 远,Cu 元素远距离扩散溶解形成无针状组织界面过 渡层有利于提高抗剪强度。

Ni 基体与钎料交接处形成不连续、相互交叉, 指向钎料的针状组织,界面层为颗粒状;根据动力 学原理分析颗粒状界面层形成原因:钎料熔化优先 发生在曲率半径最小的地方,钎料层细长针状的组 织的尖角先熔化,使界面层呈颗粒状^[21]。颗粒状界 面层结构不稳定,抗剪强度差。

3 结论

 1) 急冷旋淬法制备 Au-20Sn 合金的熔点为 268~270℃,低于共晶点 280℃。熔点与铜辊转速有 关,在 2000~3000 r/min 内,铜辊转速越快,熔点就 越低。

2) 采用急冷旋淬法制备 Au-20Sn 合金, 可抑

制脆性相 ζ'-Au₅Sn 的析出,改善合金凝固组织。针料显微组织细小均匀,尺寸可达 50 nm,晶粒择优长大,棒状或卵状的 δ-AuSn 相弥散分布于基体上。

3) 钎料在 Cu 基板润湿铺展和抗剪强度优于 Ni 基板, 钎料与 Ni 基体形成 IMC 层结构不稳定, 抗剪强度差。

参考文献:

- CHIDAMBARAM V, HATTEL J, HALD J. Design of lead-free candidate alloys for high-temperature soldering based on the Au-Sn system[J]. Materials & design, 2010, 31(10): 4638-4645.
- [2] KIM S S, KIM J H, BOOH S W, et al. Microstructural evolution of joint interface between eutectic 80Au-20Sn solder and UBM[J]. Materials transactions, 2005, 46(11): 2400-2405.
- [3] CHROMIK R R, WANG D N, SHUGAR A, et al. Mechanical properties of intermetallic compounds in the Au-Sn system[J]. Journal of materials research, 2005, 20(8): 2161-2172.
- [4] SONG H G, MORRIS J W, MCCORMACK M T. The microstructure of ultrafine eutectic Au-Sn solder joints on Cu[J]. Journal of electronic materials, 2000, 29(8): 1038-1046.
- [5] 沈宁福, 汤亚力, 关绍康, 等. 凝固理论进展与快速凝固[J]. 金属学报, 1996, 32(7): 673-684.
 SHEN N F, TANG Y L, GUAN S K, et al. Solidification theory and rapid solidification[J]. Acta metall sin, 1996, 32(7): 673-684.
- [6] YANG M, JING P A N, LIU X, et al. Effects of melt overheating degree on undercooling degree and amorphous forming of $Nd_9Fe_{85-x}Ti_4C_2B_x$ (x=10, 12) magnetic alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(10): 2633-2640.
- [7] 王檬,陈一胜,朱志云,等.一种金锡箔带材钎料的制备方法: CN201310182558.1[P]. 2013-09-11.
 WANG M, CHEN Y S, ZHU Z Y, et al. A preparation method of gold-tin foil brazing filler metal: CN2013 10182558.1[P]. 2013-09-11.
- [8] JENA A K, GIESSEN B C, BEVER M B. On the metastability of an Au-Sn phased prepared by splat cooling[J]. Metallurgical transactions, 1973, 4(1): 279-281.
- [9] 刘锐, 王日初, 韦小凤, 等. 双辊甩带制备 Au-20%Sn 焊料及其均匀化退火工艺[J]. 中南大学学报(自然科学 版), 2015(11): 4021-4027.

LIU R, WANG R C, WEI X F, et al. Preparation of Au-20%Sn solder by twin-roll strip throwing and its homogenization annealing process[J]. Journal of Central South University (Natural science edition), 2015(11): 4021-4027.

- [10] 赵国际, 盛光敏, 罗军. 快速凝固对 Sn-6.5Zn 钎料合金 特性及钎料/Cu 焊点力学性能的影响[J]. 中国有色金 属学报, 2012(10): 2805-2810.
 ZHAO G J, SHENG G M, LUO J. Effect of rapid solidification on properties of Sn-6.5Zn solder alloy and mechanical properties of solder/Cu Joint[J]. Journal of China nonferrous metals, 2012(10): 2805-2810.
- [11] 王晓颖,介万奇,坚增运.亚共晶 Al-5.8%Cu 合金的非 平衡熔化行为[J]. 铸造, 2002, 51(12): 759-763.
 WANG X Y, JIE W Q, JIAN Z Y. Nonequilibrium melting behavior of hypoeutectic Al-5.8% Cu alloy[J]. Foundry, 2002, 51(12): 759-763.
- [12] 王武孝, 邢建东. 形变 AZ91D 镁合金重熔过程中共晶 激活能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(2): 354-356.
 WANG W X, XING J D. Study on eutectic activation

energy of deformed AZ91D magnesium alloy during remelting[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(2): 354-356.

[13] 郭德燕,宋佳佳,蔡亮,等.高低温熔体混合对 Au-20Sn共晶合金凝固组织的影响[J].金属学报,2012, 48(11):1387-1393.

GUO D Y, SONG J J, CAI L, et al. Effect of melt mixing at high and low temperatures on solidification microstructure of Au-20Sn eutectic alloy[J]. Acta metallurgica sinica, 2012, 48(11): 1387-1393.

- [14] 胡洁琼,谢明,张吉明,等. Au-Sn 金属间化合物的第 一性原理研究[J]. 物理学报, 2013, 62(24): 272-279.
 HU J Q, XIE M, ZHANG J M, et al. First-principles study of Au-Sn intermetallic compounds[J]. Acta physica sinica, 2013, 62(24): 272-279.
- [15] 宋佳佳, 郭德艳, 邓超, 等. 孕育形核处理对金锡共晶 合金铸态凝固组织的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(11): 2801-2805.
 SONG J J, GUO D Y, DENG C, et al. Effect of inoculation and nucleation on as-cast solidification structure of Au-Sn eutectic alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 2014, 43(11): 2801-2805.