热轧和退火对 Au-20Sn 合金箔材组织和性能的影响

朱绍珍,陈昊,赵涛

(西安诺博尔稀贵金属材料股份有限公司,西安 710201)

摘 要:采用热轧方法制备了Au-20Sn合金箔材,研究轧制和退火处理对合金箔材微观组织和硬度的影响。结果表明,铸态Au-20Sn合金组织由枝晶状Au₅Sn初生相及交替生长形成的片层状共晶组织组成。铸态合金经热轧后发生了动态再结晶,粗大的片层状共晶组织转变为沿轧制方向拉长的两相组织。经退火处理,合金热轧组织逐渐转变为均匀的等轴状。随退火时间和退火温度的增加,合金硬度逐渐降低。经合适条件退火,能够提高箔材变形性能,避免冲压焊片过程中产生边部的裂纹缺陷。

关键词: 金属材料: Au-Sn 合金: 热轧: 退火

中图分类号: TG337.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-0676(2021)04-0009-06

Effect of hot rolling and annealing treatment on microstructure and properties of Au-20Sn alloy foil

ZHU Shao-zhen, CHEN Hao, ZHAO Tao (Xi'an Noble Rare Metal Materials Co. Ltd., Xi'an 710201, China)

Abstract: Au-20Sn alloy foil is prepared by hot rolling in the present work. The effects of hot rolling and annealing treatment on microstructure and hardness of the foil are investigated. The results show that the microstructure of as-cast Au-20Sn alloy is composed of dendritic Au₅Sn primary phases and lamellar eutectic structure. It is clear that a fully recrystallization takes place during hot rolling process. And the coarse lamellar eutectic structure transforms to elongated two-phase structure along the rolling direction. After annealing heat treatment, the initial elongated structure gradually develops into the uniform equiaxed grain microstructure. The hardness decreases with the increase of annealing time and temperature. Reasonable annealing treatment can remarkably improve the forming performance of Au-20Sn alloy foil, thus the edge cracks can be avoided during stamping manufacturing.

Key words: metal materials; Au-Sn alloy; hot rolling; annealing

Au-20Sn 合金具有较高的焊接接头强度、良好的抗疲劳性能、优异的耐腐蚀性能和无需助焊剂等优点,被广泛应用于光电子封装和高可靠性电子器件电路气密封装等领域,是在熔点 280℃~360℃范围内唯一可以替代铅基合金的钎料^[1-2]。但是该合金在室温时具有极大的脆性,采用常规塑性加工方法难以制备出满足市场使用需求的箔材^[3]。

Au-20Sn 合金箔材的制备方法主要有叠层冷轧法^[4-5]、快速凝固法^[6-7]和热轧法^[8-9]。目前,热轧法

是制备 Au-20Sn 合金箔材的主要方法。毛勇等[8]在 专利中公开一种采用热轧方法制备 Au-20Sn 合金箔材的方法,可得到厚度为 0.02~0.1 mm 且组织均匀的成品箔材。张伟^[9]对比分析了 Au-20Sn 合金的冷轧和热轧加工性能,并采用热轧方法制备出 0.1 mm以下厚度的合金箔材。杜亚楠^[10]研究了 Au-20Sn 合金热轧变形过程中的组织演化,揭示了热轧过程中层片球化机制、再结晶行为及塑性变形机制。目前,关于热轧方法制备 Au-20Sn 合金箔材的研究仍不够

深入,特别是热轧后退火处理对合金箔材的影响未 见报道。

本文采用热轧法制备出 Au-20Sn 合金箔材,研究合金铸锭微观组织及箔材在轧制和退火处理过程中的微观组织演变过程,并分析退火处理对箔材冲压缺陷的影响,为进一步的工艺优化提供理论支持。

1 实验

实验所需原料为纯度(质量分数,下同)均不小于 99.99%的纯金和纯锡。采用真空中频感应炉将原料熔化,将熔体浇注到石墨模具中制备出 Au-20Sn合金铸锭。实验工艺流程如图 1 所示。

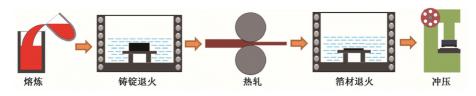


图 1 加工流程图

Fig.1 Schematic illustration of the process of experiment

将铸锭置于恒温油浴锅中进行退火处理,退火温度为240℃,退火时间为2h,油浴介质为二甲基硅油。采用精密热轧轧机在200℃将铸锭轧制成厚度为0.1 mm和0.05 mm的箔材。将箔材放入恒温油浴锅中进行退火处理,最后采用精密手动压力机制备出宽度和长度分别为3 mm和8 mm的预成型焊片。化学分析结果表明,铸锭中含金量为80.16%,含锡量19.71%,与名义成分相符。

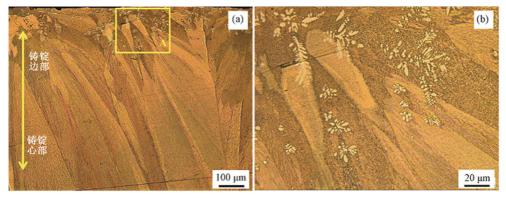
采用王水对磨抛后样品进行侵蚀,利用 LEICA DMi8 显微分析系统观察其金相组织。采用 JSM-6700F 和 JSM-6460 扫描电子显微镜观察其微观组织,并利用 JSM-6460 扫描电镜配置的能谱分析仪对试样进行微区成分分析。采用 Everone MH3N 型显微硬度计对合金进行硬度(HV0.05)测试,同一样品测试点数不低于 5 个。

2 结果与讨论

2.1 合金凝固组织

图 2 为 Au-20Sn 铸锭合金凝固组织金相照片。 从图 2 中可以看出,合金铸锭凝固组织包括两个部分:铸锭边部为不同尺寸的树枝状初生相,心部是平行于热流方向排列的柱状组织区域。为了进一步分析合金凝固组织及成分,采用扫描电镜对初生相和柱状组织区域进行观察,其微观组织照片及相应的 EDS 结果如图 3 所示。

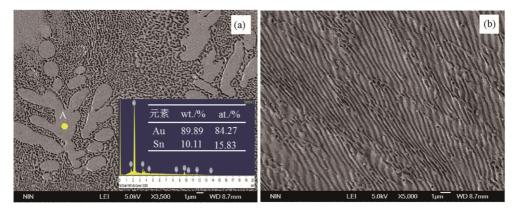
根据 Au-Sn 二元相图^[3],Au-20Sn 合金的共晶温度为 278°C,其室温组织由脆性 ζ '-Au₅Sn 相和 δ -AuSn 相组成。从图 3(a)中 A 点 EDS 结果可以看出,初生相中 Sn 与 Au 的原子比接近 5:1,因此可确定初生相为 ζ '-Au₅Sn 相。



(a). 100 倍组织照片(Microstructure magnified 100 times); (b). A 区域放大图片(Enlarged image of area A)

图 2 Au-20Sn 合金凝固组织金相照片

Fig.2 Optical microstructure of solidified Au-20Sn alloy



(a). 初生相的组织及图中 A 点 EDS 结果(Microstructure of primary phase and the EDS result of point A);

(b). 柱状区域组织(Microstructure of column crystal area)

图 3 Au-20Sn 合金凝固组织扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of microstructure of solidified Au-20Sn alloy

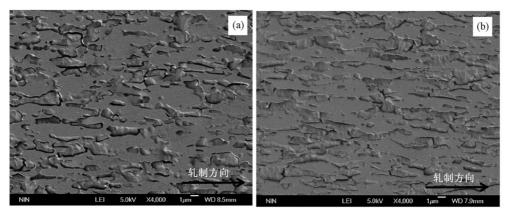
初生相的生成与熔体冷却速率有关,熔体凝固 时 ζ '-Au₅Sn 相和 δ -AuSn 相将发生竞争形核,根据 Qu^[11]和 Tan 等^[12]的实验及理论计算结果,当熔体冷却速率为 $2.4\times10\sim4.2\times10^2$ K/min 时,初生相 ζ '-Au₅Sn 会以枝晶状形态析出,当熔体冷却速率达到 9.0×10^3 K/min 时,初生相 ζ '-Au₅Sn 转变为玫瑰状,当熔体冷却速率达到 3.5×10^4 K/min 时, δ -AuSn 相会作为初生相析出。本文熔体采用石墨坩埚浇铸,熔体冷却速率较低,因此铸锭边部生成 ζ '-Au₅Sn 初生相。

由图 3(b)可以发现,柱状组织区域由两相形成的片层状共晶组织组成,层片间距约 $0.5 \, \mu m$ 。根据 Au-Sn 二元相图及共晶合金的凝固理论,片层状共晶组织是由 ζ '- Au_5 Sn 相和 δ -AuSn 相在熔体中交替长大形成,在共晶组织生长过程中, ζ '- Au_5 Sn 相的形成会排出多余的锡原子,使界面前沿产生锡原子

的富集,为 δ-AuSn 相的形核创造了条件,δ-AuSn 相的形核与长大会排出多余的金原子至界面前沿, 又给 ζ'-AusSn 相的形核创造了条件,于是两相交替 形核长大,最终形成层状共晶组织。

2.2 轧制对合金微观组织的影响

图 4 为热轧制备的不同厚度的 Au-20Sn 合金箔材的扫描电镜图像。从图 4 中可以看出,两种规格的箔材均发生了动态再结晶,片层状共晶组织球化转变为沿轧制方向拉长的两相组织。在热轧过程中,两相组织发生塑性变形,大量的塑性变形会使两相界面处产生高密度位错,再结晶晶核优先在局部变形度高的区域形成,当再结晶晶核形成后,再结晶区域的大角晶界向未再结晶区域推进,随着变形的持续,粗大的层片状共晶组织逐渐球化使层片解体,最终所有区域完成再结晶。



(a). 0.1 mm; (b). 0.05 mm

图 4 不同厚度 Au-20Sn 合金箔材的扫描电镜图像

Fig.4 SEM images of Au-20Sn alloy foil with different thickness

2.3 退火对合金箔材组织和性能的影响

Au-20Sn 合金预成型焊片尺寸精度高,且能做成任意形状和尺寸,控制焊接过程中焊料量,降低焊接空洞率,适合高品质要求的焊接场合。Au-20Sn合金经热轧后仍为长条状两相组织,未完全转变为等轴组织,其内部仍具有较高的位错密度,易产生

加工硬化,不利于箔材冲压制备高精度焊片,为了消除加工硬化,便于进行冲压成型,因此需先对其进行退火处理。以 0.05 mm 厚箔材为例,对退火过程中组织演变及硬度变化进行分析,图 5 为 Au-20 Sn 合金箔材经不同工艺退火处理后的显微组织扫描电镜图像。

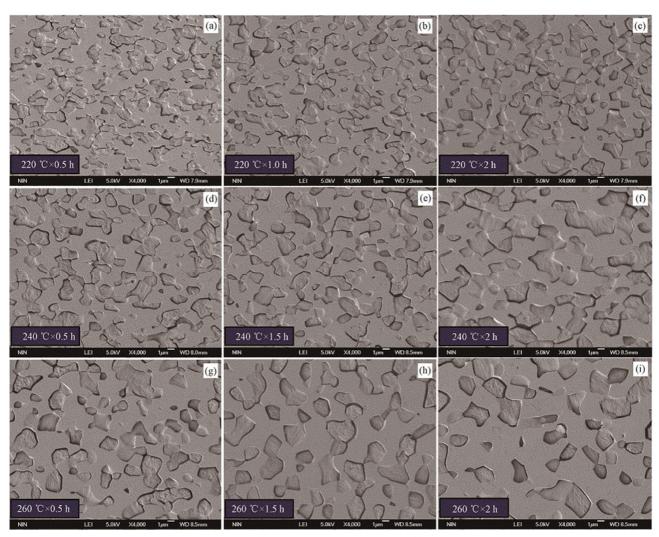


图 5 经不同退火工艺处理后 Au-20Sn 合金箔材的微观组织

Fig.5 Microstructures of Au-20Sn alloy foil under different annealing processes

由图 5 可以看出,与热轧后的箔材组织相比,退火处理能够促进组织的球化过程,并促进球化后组织的长大。当退火温度为 220℃,退火时间为 0.5 h 时,长条状组织发生部分球化,继续延长退火时间至 1 h,组织发生了完全球化,长条状两相组织转变为均匀的两相等轴组织。当箔材经 240℃×0.5 h 和 260℃×0.5 h 退火处理后,组织发生了完全球化,此后随着退火时间的继续增加,球化后组织继续长大。

退火处理对 Au-20Sn 合金箔材硬度的影响如图

6 所示。从图 6 中看出,在退火初期的 0.5 h 内,箔材硬度急剧减小,这是由于在退火初期,位错可通过攀移和交滑移的方式运动和对消,使晶内位错密度迅速降低,随着退火时间的继续增加,硬度减小的幅度降低。此外,当退火时间相同时,退火温度越高,原子扩散能力增加,位错滑移、攀移和湮灭的速度越快,位错更易发生重新排列和消除,大幅降低位错密度,导致合金硬度随退火温度的增加而降低。

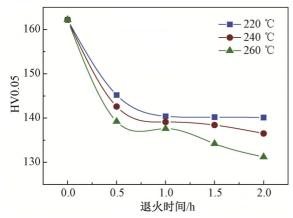


图 6 退火处理对 Au-20Sn 合金箔材硬度的影响

Fig.6 Effect of annealing treatment on hardness of Au-20Sn alloy foil

综合以上分析结果,本实验中 Au-20Sn 合金箔材合适的退火温度为 220° C×1 h、 240° C×0.5 h 或 260° C×0.5 h。图 7 为轧制态 Au-20Sn 合金焊片典型的边部缺陷照片。图 8 为经 240° C×0.5 h 退火处理后 Au-20Sn 合金焊片边部的图像。

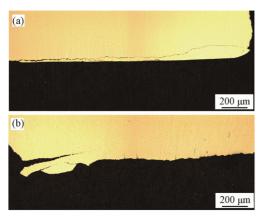


图 7 轧制态合金焊片典型的边部缺陷图像 Fig.7 Typical images of edge defects in the hot-rolled alloy solder pieces

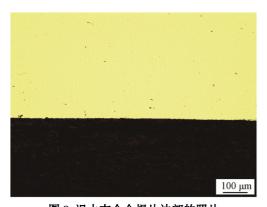


图 8 退火态合金焊片边部的照片 Fig.8 Images of the annealed alloy solder pieces

从图 7 可以明显看出,由于轧制态合金具有较高的脆性,因此在冲压过程中,边部组织不能有效协调塑性变形导致边部裂纹的产生,从而影响焊片尺寸精度和质量^[13]。对比图 8,经退火处理后的合金箔材可有效消除组织畸变,使拉长的两相组织变为细小均匀的等轴组织,降低了箔材的硬度,箔材冲压过程中更易发生塑性变形,避免了裂纹缺陷的生成。

3 结论

- 1) Au-20Sn 合金铸锭凝固组织包括边部的树枝状初生相和平行于热流方向排列的柱状组织区域,初生相为 ζ '-Au₅Sn 相,柱状组织区域由 ζ '-Au₅Sn 相和 δ -AuSn 相交替长大形成的片层状共晶组织组成。
- 2) Au-20Sn 合金经热轧后发生了动态再结晶, 片层状共晶组织球化转变为沿轧制方向拉长的两相 组织。与热轧后的箔材组织相比,退火处理能够促 进组织的球化过程,并促进球化后组织的长大。
- 3) 在退火初期的 0.5 h 内, 箔材硬度急剧减小, 随着退火时间的继续增加, 硬度减小的幅度降低。 当退火时间相同时, 合金硬度随退火温度的增加而 降低。
- 4) 退火处理能够能有效避免箔材冲压过程中产生边部裂纹缺陷,对于本实验中的 Au-20Sn 合金箔材合适的退火条件为 220° C×1 h、 240° C×0.5 h 或 260° C×0.5 h。

参考文献:

[1] 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 Z G, CHEN D Q, LUO X M, et al. Gold-tin alloy solder for the package of microelectronics [J]. Precious

Metals, 2005, 26(1): 62-65.

- [2] 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.
- [3] CIULIK J, NOTIS M R. The Au-Sn phase diagram [J]. Journal of Alloys & Compounds, 1993, 191(1): 71-78.
- [4] WEI X F, WANG R C, FENG Y, et al. Microstructural evolution of Au-Sn solder prepared by laminate-rolling during annealing process [J]. Rare Metals, 2011, 30(6): 627-632.

- [5] WEI X F, ZHANG Y K, WANG R C, et al. Microstructural evolution and shear strength of AuSn₂₀/Ni single lap solder joints [J]. Microelectronics Reliability, 2013, 53: 748-754.
- [6] LIU S F, ZHANG D X, XIONG J R, et al. Microstructure evolution and properties of rapidly solidified Au-20Sn eutectic solder prepared by single-roll technology [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2019, 781: 873-882.
- [7] 赵晓然,赵明宣,武海军,等. Au-20Sn 合金的急冷制备及钎焊性能[J]. 贵金属, 2019, 40(3): 17-22.

 ZHAO X R, ZHAO M X, WU H J, et al. Au-20Sn alloys prepared by rapid solidification and their brazing performance [J]. Precious Metals, 2019, 40(3): 17-22.
- [8] 毛勇, 宋佳佳, 郭德燕, 等. 一种金锡合金钎料箔材的 制备方法: CN102912175B[P]. 2014-07-02. MAO Y, SONG J J, GUO D Y, et al. A preparation method of gold-tin foil brazing filler metal: CN102912175B [P]. 2014-07-02.
- [9] 张伟. 金锡共晶合金热压缩变形行为和加工性能的研究[D]. 昆明: 云南大学, 2014.

- ZHANG W. Study on hot compression deformation behavior and processing performance [D]. Kunming: Yunnan University, 2018.
- [10] 杜亚楠. 金锡共晶合金凝固及加工过程中的微结构演化[D]. 昆明: 云南大学, 2018.
 DU Y N. Microstructure evolution during solidification and processing of Au-Sn eutectic alloy [D]. Kunming: Yunnan University, 2018.
- [11] QU Y H, YANG K J, ZHOU Y T, et al. Phase selection in sub-rapidly solidified Au-20Sn alloys [J]. Materials Science Forum, 2015, 817: 325-330.
- [12] TAN Q B, DENG C, MAO Y, et al. Evolution of primary phases and high-temperature compressive behaviors of ascast AuSn₂₀ alloys prepared by different solidification pathways [J]. Gold Bull, 2011, 44: 27-35.
- [13] HUANG Y F, LIU W S, MA Y Z, et al. Effect of annealing treatment on the microstructure and mechanical properties of hot compression Au₈₀Sn₂₀ alloy [J]. Materials Science & Engineering A, 2018, 722: 69-75.

《贵金属》著作权使用声明

作者投稿如被接受在本刊发表,即代表作者同意将该论文的部分著作权转让给《贵金属》编辑部。

作者保证该论文为原创作品,无抄袭问题,不存在一稿多投,符合学术道德规范要求;作者承诺,论文不涉及泄密,符合所在工作单位保密要求。若发生侵权或泄密问题,责任由作者承担。

凡本刊登载的文章,将同时被中国知网、万方数据-数字化期刊群、维普中文科技期刊数据库和超

星期刊域出版平台等以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文,并供本刊授权和合作媒体使用。本刊支付的稿酬已包含作者著作权使用费。所有署名作者向本刊提交文章发表之行为视为同意上述声明。如有异议,请在投稿时说明,以便另行处理。

《贵金属》编辑部 2021 年 11 月