

快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料薄带性能与钎焊界面特征

张利广¹, 许 昆², 刘 毅², 李 伟², 罗锡明², 赵 明¹, 徐永涛³, 敖 斌³

(1. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

(2. 贵研铂业股份有限公司, 云南 昆明 650106)

(3. 中航工业黎阳航空发动机有限公司, 贵州 安顺 561102)

摘 要: 采用单辊快速凝固法制备了 Ag-Cu-Ge 钎料薄带。利用差示扫描量热仪 (DSC)、X 射线衍射仪 (XRD) 分析钎料合金的熔化特性和相组成。用扫描电子显微镜 (SEM) 观察钎料合金和钎焊接头的显微组织, 并用能谱仪 (EDS) 进行微区成分分析。结果表明: 快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料合金液相线降低了 4.8 °C, 熔化区间减小了 4.4 °C; 普通凝固钎料合金组织粗大, 偏析严重, 快速凝固钎料合金组织显著细化, 成分更加均匀; 与普通凝固钎料相比, 快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料在铜和镍基体上的润湿性和铺展性更好, 过渡层的厚度更宽, 钎焊接头剪切强度更高; 钎料合金与铜基体形成层状固液同分化合物, 而与镍基体形成了笋状固液异分化合物, 这种嵌入式结构有利于提高钎焊接头的牢固性。

关键词: 快速凝固; Ag-Cu-Ge 钎料薄带; 显微组织; 界面特征

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0421-05

金基和银基合金钎料导热导电性能良好, 焊接强度高, 蒸汽压低, 常用来钎焊电子器件^[1-3]。随着电子产品的小型化、智能化, 电子器件功率也越来越高, 有些电子器件需要熔化温度在 400~600 °C 的中温钎料进行钎焊^[4]。目前, 熔化温度在 400~600 °C 贵金属中温钎料主要有 Au-Ag 基和 Ag-Cu 基两类^[5]。这些钎料主要在 Au-Ag 合金和 Ag-Cu 合金基础上添加 Ge、Si、In、Sn 等元素, 使钎料合金熔点降低, 满足熔化温度的要求。但随着这些元素的加入, 合金中会生成一些脆性相, 严重影响钎料合金的加工与应用^[6-8]。采用单辊快速凝固法制备钎料薄带是快速凝固技术应用的一个成功范例。极快的凝固速度可以提高合金元素的固溶度, 细化组织, 减小偏析, 使合金的成分更加均匀^[9-11]。因此, 用单辊快速凝固法制备薄带钎料不但可以解决脆性钎料的成形问题, 还可以显著提高钎料的物理性能和钎焊性能^[12]。

Ag-Cu-Ge 共晶合金是熔化温度在 500~600 °C 重要的中温钎料。但合金中的 (Ge) 相和金属间化合物 η 都是脆性相, 使钎料合金很难加工成丝材或片材。因此, 这种钎料常以焊膏使用。但焊膏常采用有机试剂作为粘合剂, 在升温过程中粘合剂碳化, 污染炉内环境, 而且还会残留助焊剂, 影响钎焊接头质量。本实验用单快速凝固法制备 Ag-Cu-Ge 钎料薄带, 并

对快速凝固钎料和普通凝固钎料合金的显微组织、熔化温度、钎焊特性等进行对比研究。

1 实 验

采用真空中频感应炉熔炼 Ag-25Cu-24Ge (质量分数, %) 钎料母合金, 原料纯度在 99.9% 以上。用高真空甩带机制备快速凝固钎料薄带。用 NETZSCH STA-409 型差示扫描量热仪测定钎料合金的熔化温度, 氩气保护, 升温速度为 10 K/min。采用 Dmax-RB 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶、K α 射线) 分析钎料合金的物相组成。钎料合金与铜、镍两种基体的润湿性实验和钎焊实验在高真空钎焊炉中进行, 钎焊温度为 570 °C, 保温时间为 5 min。用岛津 AG-X100KN 型万能力学试验机测试钎焊接头的剪切强度, 拉伸速度为 0.5 mm/min。钎料合金和焊接接头经镶样、打磨和抛光后, 用 FeCl+HCl+CH₃CH₂OH 溶液腐蚀, 然后用 SPM-S3400N 型扫描电子显微镜和配套的能谱仪观察组织形貌, 分析钎焊界面的微区成分。

2 结果与讨论

2.1 Ag-Cu-Ge 急冷薄带钎料的物理性能

图 1 为单辊快速凝固方法制备的 Ag-Cu-Ge 钎料薄带。可以看出, 钎料薄带为银白色, 表面质量较好,

收稿日期: 2015-01-14

基金项目: 国家自然科学基金 (U1202273)

作者简介: 张利广, 男, 1988 年生, 硕士生, 昆明贵金属研究所稀有金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106, 电话: 0871-68328480, E-mail: zhangliguang0824@163.com

无空洞、裂纹及其他缺陷。钎料薄带长度在 10 cm 以上，宽度为 5 mm 左右，厚度在 75~80 μm。

2.2 Ag-Cu-Ge 钎料合金的熔化特性

图 2 是普通凝固和快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料合金的 DSC 曲线。2 种方法制备的 Ag-Cu-Ge 钎料合金都只有 1 个熔化吸热峰，熔化温度分别为 538.7~553.6、538.3~548.8 °C，钎料合金在相应温度发生了 L↔(Ge)+(Ag)+η 共晶转变。与普通凝固钎料相比，快速凝固钎料的固相线没有明显变化，液相线降低 4.8 °C，熔化区间减小了 4.4 °C。快速凝固钎料薄带晶粒显著细化，比表面积增大，界面能提高，使合金熔化温度降低^[13,14]。另外，快速凝固钎料合金组织细小，成分均匀，导致其熔化区间减小。熔化区间减小意味着钎料薄带可以在更短的时间内实现熔化和铺展，减轻了熔融钎料对母材的熔蚀，更适合薄小电子器件的钎焊。

2.3 Ag-Cu-Ge 钎料合金的物相分析与显微组织

图 3 为 Ag-Cu-24Ge 钎料合金的 XRD 图谱。可以看出，2 种方法制备的 Ag-Cu-Ge 钎料合金都是由固溶体 (Ag) 相、(Ge) 相以及金属间化合物 η (Cu₅Ge₂)



图 1 快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料薄带

Fig.1 Rapidly solidified Ag-Cu-Ge solder ribbon

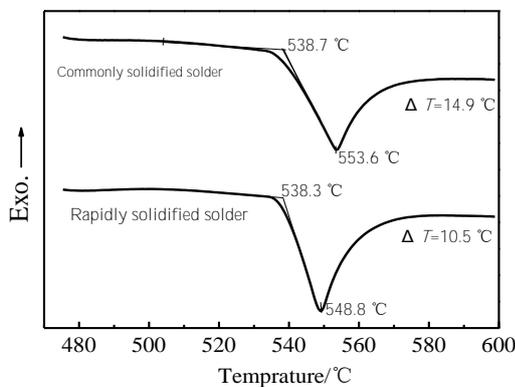


图 2 Ag-Cu-Ge 钎料合金的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curves of Ag-Cu-Ge solder alloys

3 种物相组成。这说明与普通凝固钎料合金相比，快速凝固钎料合金并没有新的物相生成。但仔细对比发现快速凝固钎料合金的衍射峰仍呈现出一些新的特征：(1) (Ag) 相 η 相衍射峰的强度显著降低，3 种物相衍射峰的强度差距明显减小；(2) 3 种物相的衍射峰都出现一定程度的宽化；(3) 固溶体 (Ag) 相衍射峰位置稍微往右偏移。这些变化的主要原因是：(1) 快速凝固导致合金的过冷度增大，三元共晶的生长模式从三相协作生长转变为 (Ge) 相作为优生相率先形核、长大^[15]，使合金组织更加均匀；(2) 快速凝固钎料合金组织显著细化，钎料薄带内部还会存在热应力，这两种情况都会使快速凝固钎料合金的衍射峰宽化；(3) 快速凝固使合金元素 Cu 和 Ge 在 Ag 基固溶体的固溶极限扩大，即过饱和度增加，导致 Ag 基固溶体晶格畸变严重，从而使其对应的衍射峰位置偏移。

图 4 为 Ag-Cu-Ge 钎料合金的 SEM 照片。图 4a 显示普通凝固钎料的显微组织由块状的(Ge)相、灰白色的 (Ag) 相以及灰色的 η 相 3 相组成。由于 Ge 元素的密度比 Ag 和 Cu 都小很多，所以大体积的(Ge)相往往在合金上方形成，导致偏析严重。图 4b 快速凝固钎料合金的显微组织显著细化，无明显偏析。上述研究结果和文献[16]一致。

2.4 Ag-Cu-Ge 钎料合金的润湿性和铺展性

图 5 为普通凝固钎料和快速凝固钎料在铜和镍 2 种基体上润湿、铺展照片。可以看出，在相同的基体上，快速凝固钎料的铺展面积更大。同样的钎料在镍基体上的铺展面积比在铜基底上更大。表 1 给出了 2 种方法制备的钎料与铜和镍基底润湿角和铺展面积。可以看出，快速凝固钎料具有更好的润湿性，与此同时，同样的钎料与镍基体润湿性更好。

快速凝固钎料的润湿性和铺展性比普凝固钎料更好的原因主要是：(1) 与普通的凝固钎料相比，快速

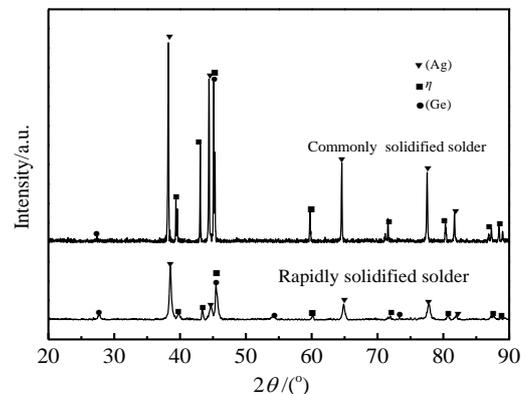


图 3 Ag-Cu-Ge 钎料合金的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ag-Cu-Ge solder alloys

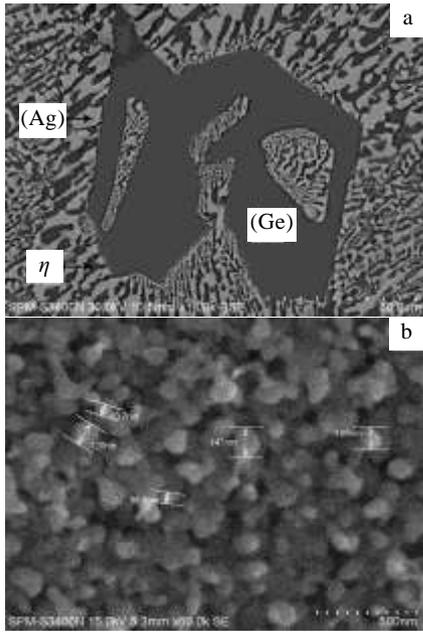


图 4 Ag-Cu-Ge 钎料合金的 SEM 照片

Fig.4 SEM images of Ag-Cu-Ge solder alloys: (a) commonly solidified solder and (b) rapidly solidified solder

凝固钎料固液相线降低，在相同的钎焊工艺条件下，过热度增大，流动性提高，从而具有更好的润湿性和铺展性；(2) 普通凝固钎料组织粗大，偏析严重，在升温过程中，低熔点相先熔化，高熔点的相后熔化，后熔化的相阻碍低熔点相的流动；而快速凝固钎料组织细小，成分均匀，熔化区间小，当加热到液相线温度时，各相几乎同时熔化和铺展，有利于润湿性和铺展性的提高^[17]。

Ag-Cu-Ge 钎料在镍基体上的润湿性更好的原因是：Ag-Cu-Ge 合金和铜、镍都属于反应润湿，而它们的反应情况主要靠 Ge 原子与基体材料的相互作用，Cu-Ge 的混合焓为-30 kJ/mol，而 Ni-Ge 的混合焓为-51 kJ/mol^[18]，Ge 与 Ni 的相互作用更强，反应更剧烈，所以 Ag-Cu-Ge 钎料在镍基体上的润湿性更好。

2.5 钎焊接头的界面特征

图 6 为普通凝固钎料和快速凝固钎料分别与铜、镍的 2 种基体形成钎焊接头的背散射电子像。可以看出，钎料合金与铜、镍均发生了良好的冶金反应，形成连续的过渡层，得到高质量的钎焊接头。快速凝固钎料与基体形成过渡层比普通凝固钎料更厚，这也是快速凝固钎料形成接头的剪切强度高于普通凝固钎料的主要原因。

表 2 给出了图 6a 和 6c 中 1~10 号位置 EDS 分析结果。可以发现，在 Ag-Cu-Ge 钎料与铜、镍 2 种基体

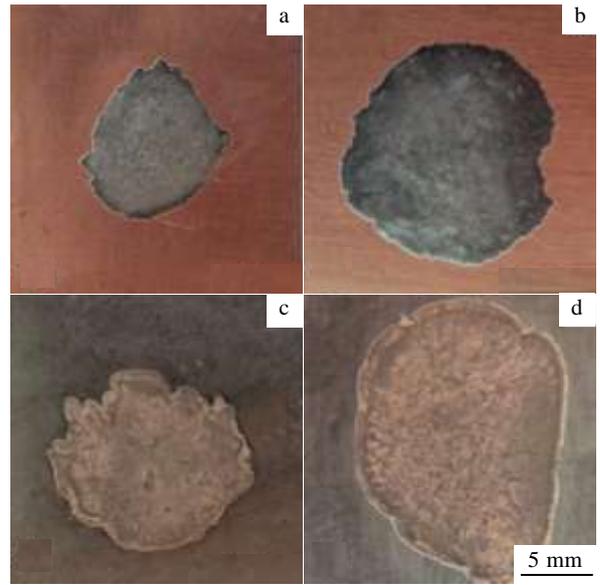


图 5 Ag-Cu-Ge 钎料合金铺展后的表面形貌

Fig.5 Surface morphologies of Ag-Cu-Ge solder alloys after wetting: (a, c) commonly solidified solder and (b, d) rapidly solidified solder

表 1 Ag-Cu-Ge 钎料合金润湿角和铺展面积

Table 1 Wetting angle and spreading area of Ag-Cu-Ge solder alloys

Solder alloys	Wetting angle/(°)	Spreading area/mm ²	Substrate
Commonly solidified solder	15.8	82.8	Cu
	13.5	144.5	Ni
Rapidly solidified solder	11.2	168.9	Cu
	8.3	227.3	Ni

形成的过渡层中都是基体元素沿浓度钎料方向逐渐降低，而 Ge 元素浓度沿钎料方向升高。这是由于钎焊过程中，钎料合金元素向基体渗透，基体元素向钎料溶解。当界面处几种元素浓度达到一定比例就会形成金属间化合物。

钎料合金与铜基体形成的过渡层呈层状分布，这是因为 Ge 的扩散速度大于 Cu 的溶解速度，在靠近基体的一侧形成了固液同分化合物，3 号位置 Cu 与 Ge 原子数量比为 3.13:1，可以判断这种化合物为 Cu₃Ge。钎料与镍基体形成的过渡层成笋状生长，这是由于 Ni 的溶解速度大于 Cu、Ge 的扩散速度，在界面处形成 Ni(Cu)-Ge 固液异分化合物^[18]，并向熔融钎料内部生长。实验采用的镍基体为轧制态，不同取向晶粒的晶面反应势垒不同，原子密度较大的晶面势垒较低，溶解速度较快，同时抑制了其他取向晶面的溶解，所以化合物

分布不均匀。笋状化合物的嵌入式结构有利于提高钎焊接头的牢固性。表 3 给出了 2 种方法制备的钎料合金分别与铜、镍基体形成钎焊接头的剪切强度值, Ag-Cu-Ge 钎料合金与镍基体形成的接头的强度明显高于与铜基体形成接头的强度。

由于钎料合金和基体反应, 使钎料的成分偏离共晶成分。料组织均由灰色和白色两种物相组成, 白色物相是 Ag 基固溶体, 灰色物相为金属间化合物, 其中 5 号标记位置为 Cu-Ge 化合物, Cu 与 Ge 原子数量比为 2.58:1, 可以判断该化合物为 $Cu_5Ge_2(\eta$ 相), 10 号标记位置为 Ni(Cu)-Ge 化合物。

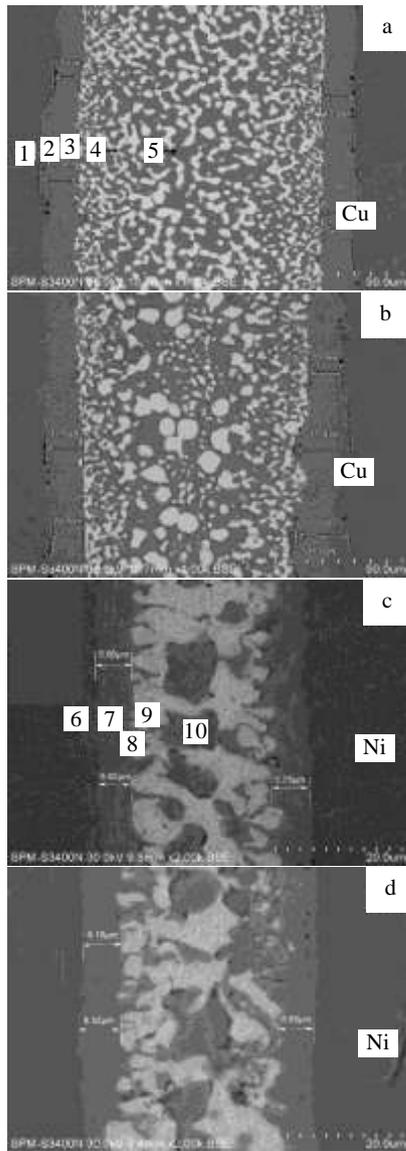


图 6 钎焊界面的背散射电子像

Fig.6 Backscattered electron images of brazing interface: (a, c) commonly solidified solder solidified and (b, d) rapidly solidified solder

表 2 图 6 界面标记点的 EDS 成分分析结果

Table 2 EDS analysis results for component of marking points on interfaces in Fig.6 (mole fraction, %)

Spot No.	Ag	Cu	Ge	Ni
1	0.6	97.3	2.1	
2	0.7	83.4	15.9	
3	1.0	75.1	23.9	
4	81.9	11.1	7.0	
5	1.5	71.0	27.5	
6	0.0	1.4	3.3	95.3
7	0.0	4.5	24.8	70.7
8	2.1	13.9	28.4	55.6
9	89.3	3.4	1.3	6.0
10	1.6	14.3	29.2	54.9

表 3 钎焊接头的剪切强度

Table 3 Shear strength of brazed joints

Solder alloys	Shear strength/MPa	Average shear strength/MPa	Substrate
Commonly solidified solder	54.6, 46.7, 48.2	49.8	Cu
	68.6, 58.2, 63.5	63.4	Ni
Rapidly solidified solder	68.8, 78.6, 74.7	74.0	Cu
	86.0, 84.1, 88.4	86.2	Ni

3 结 论

1) 用单辊快速凝固法可以制备厚度均匀, 表面质量良好, 长度超过 10 cm 的 Ag-Cu-Ge 钎料薄带。与普通凝固钎料相比, 快速钎料液相线降低了 4.8 °C, 熔化区间减小了 4.4 °C。

2) 普通凝固和快速凝固 Ag-Cu-Ge 共晶钎料组织均由 (Ge) 相、(Ag) 相和金属间化合物 η 相组成, 普通凝固钎料组织粗大, 偏析严重, 而快速凝固钎料组织显著细化, 成分更加均匀。

3) 快速凝固 Ag-Cu-Ge 钎料与铜、镍 2 种基体的润湿性和铺展性要优于普通凝固钎料, 同样的 Ag-Cu-Ge 钎料与镍基体的润湿性和铺展性要优于铜基体。

4) Ag-Cu-Ge 共晶钎料与铜基体形成了层状过渡层, 而与镍基体形成笋状过渡层, 这种嵌入式结构有利于提高钎焊接头的牢固性, 所以, 与镍基体形成的钎焊接头剪切强度更高。

参考文献 References

[1] Zhao Huaizhi(赵怀志), Ning Yuantao(宁远涛). Gold (金)[M]. Changsha: Central South University Press, 2003: 312

- [2] Ning Yuantao(宁远涛), Zhao Huaizhi(赵怀志). *Silver* (银)[M]. Changsha: Central South University Press, 2005: 255
- [3] Wei Xiaofeng(韦小凤), Wang Meng(王 檬), Wang Richu(王日初) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2013, 42(3): 639
- [4] Cui Datian(崔大田). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2008: 24
- [5] Liu Yan(柳 砚), Xu Jinfeng(徐锦锋), Zhai Qiuya(翟秋亚) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2011, 32(10): 1435
- [6] Mo Wenjian(莫文剑), Wang Zhifa(王志法), Jiang Guosheng(姜国圣) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2005, 34(3): 497
- [7] Zwingmann G. *Gold Bulletin*[J], 1978, 11(1): 9
- [8] Zhang Hui(张 惠). *Thesis for Master Degree*(硕士论文)[D]. Changsha: Central South University, 2008: 56
- [9] Rajabi M, Vahidi M, Simchi A *et al. Materials Characterization* [J], 2009, 60(11): 1370
- [10] Karaköse E, Keskin M. *Materials & Design*[J], 2011, 32(10): 4970
- [11] Chen Shoudong(陈守东), Chen Jingchao(陈敬超). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(1): 14
- [12] Yu Weiyuan(俞伟元), Lu Wenjiang(路文江), Xia Tiandong(夏天东). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(4): 688
- [13] Zou Changdong(邹长东). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Shanghai: Shanghai University, 2010: 88
- [14] Wautelet M. *Journal of Physics D: Applied Physics*[J], 1991, 24(3): 343
- [15] Wang N, Wei B. *Materials Science and Engineering: A*[J], 2001, 307(1): 80
- [16] Ruan Y, Dai F P, Wei B. *Applied Physics A*[J], 2011, 104(1): 275
- [17] Lao Bangsheng(劳邦盛), Gao Su(高 苏), Zhang Qiyun(张启运). *Acta Phys-Chim*(物理化学学报)[J], 2001, 17(5): 453
- [18] Eustathopoulos N, Nicholas M G, Drevet B *et al. Wettability at High Temperatures*[M]. Amsterdam: Elsevier, 1999: 416

Properties and Brazing Interface Characteristics of Rapidly Solidified Ag-Cu-Ge Solder Ribbons

Zhang Liguang¹, Xu Kun², Liu Yi², Li Wei², Luo Ximing², Zhao Ming¹, Xu Yongtao³, Ao Bin³

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(2. Sino-Platinum Metals Co., Ltd, Kunming 650106, China)

(3. AVIC Guizhou Liyuan Aero-Engine Co., Ltd, Anshun 561102, China)

Abstract: Ag-Cu-Ge solder ribbons were prepared by single roller rapid solidification technology. Melting temperature and phase composition of solder alloys were determined by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction (XRD). The microstructure and morphology of solder alloys and brazing joints were observed by scanning electron microscope (SEM), and their chemical composition was analyzed by energy dispersive spectrometer (EDS). The results show that the liquidus temperature of rapidly solidified Ag-Cu-Ge solder decreases by 4.8 °C and its melting temperature range reduces by 4.4 °C. The microstructure of commonly solidified solder is massive and heavy segregation, while rapidly solidified solder has finer microstructures and higher composition homogeneity. Rapidly solidified Ag-Cu-Ge solder with Cu and Ni substrate has a better wettability and spreadability, thicker transition layer and higher shear strength of brazed joints, compared with commonly solidified solder. Congruent compounds which grow up as a layer are found on the interface of solder alloy with copper substrate, while incongruent compounds which grow up as bamboo shoot form are found on the interfaces of solder alloy and nickel substrate. This embedded structure is helpful to improve the strength of brazed joints.

Key words: rapid solidification; Ag-Cu-Ge solder ribbon; microstructure; interface characteristics