

微量 Cu 元素对 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金组织和焊接性能的影响

崔大田^{1,2}, 王志法², 姜国圣²

(1. 湖南科技大学, 湖南 湘潭 411201)

(2. 中南大学, 湖南 长沙 410083)

摘 要: 通过分析相图, 配制成分分别为 Au-24Ag-3.25Si、Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu、Au-24Ag-3.25Si-2.0Cu、Au-24Ag-3.25Si-2.5Cu 4 种合金, 中频感应真空熔铸法制备铸锭, 在流动氢气保护管式电阻炉中进行焊接实验, 基板采用纯 Ni 片, 焊接温度为 550 °C。使用微量型 DTA 差热分析仪测定钎料合金的熔化温度, 并通过金相观察和扫描电镜观察结合 X 射线能谱分析对钎料合金的组织和焊接性能进行研究。结果表明, 添加适量的 Cu 元素能降低 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金的熔点, 减小固液相间隔; Cu 元素的加入使 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金的显微组织发生了显著变化, 有新固溶体的形成, 使得钎料合金的硬度随之升高; Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu 钎料合金与 Ni 焊接后铺展形貌良好, 润湿角较小, 其焊接界面组织形貌与未添加 Cu 元素前基本一致, 仍然有金属间化合物层(IMC)出现, 能谱分析和线扫描结果显示, 该 IMC 层由 Ni 和 Si 的金属间化合物组成, Cu 元素的添加没有明显改善 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金与 Ni 的焊接性能。

关键词: Au-Ag-Si; 钎料合金; 添加 Cu; 焊接性能

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)03-0439-04

随着航天技术的发展, 许多航天用电子器件都采用密度较低的材料, 如铝基热沉材料(表面镀 Ni)。这些电子器件都要求封装焊接。为保证有关材料的性能在进行焊接时不受影响, 因此要求焊接温度必须低于铝基热沉材料的熔点(660 °C); 同时, 目前这些电子器件的壳体与芯片的焊接多采用 Au-Si、Au-Ge 等低熔点焊料, 其焊接温度多为 400 °C 左右; 故钎料熔点应控制在 450~550 °C 之间。研究表明^[1~3], 采用中频感应真空熔炼可制备符合要求的 Au-Ag-Si 系钎料合金。贵金属及其合金钎料具有流散性好、化学稳定性高、高导电性等优良性能, 使得它们在工业中有广泛应用, 主要用于电器与电子工业、航空航天工业、冶金与化工工业和军事工业等重要工业部门。另一方面, 贵金属合金钎料价格相对昂贵, 在一定程度上又限制了它们的应用范围与用量。通常采用向合金中添加少量其他元素的方法以降低成本, 同时期望添加元素能进一步优化材料的组织和性能^[4~7]。根据相图分析, 初步认为向 Au-Ag-Si 钎料合金中添加少量的 Cu 元素是可行的。为了研究微量 Cu 元素对 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金组织和焊接性能的影响, 分别配制了添加不同 Cu 含量的 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金, 测试其熔化特

性, 并对其与 Ni 的焊接性能进行了研究。

1 实 验

配制成分分别为 Au-24Ag-3.25Si, Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu, Au-24Ag-3.25Si-2.0Cu, Au-24Ag-3.25Si-2.5Cu(质量分数, %)的 4 种合金, 编号依次为 1#、2#、3#、4#。合金原料采用纯度为 99.99%Au、99.99%Ag, 单晶硅和无氧铜, 在中频感应真空炉中熔炼, 采用石墨坩埚, 紫铜模冷却铸锭。

焊接实验是在流动氢气保护管式电阻炉中进行。焊接用钎料合金试样尺寸为 1 mm×3 mm×3 mm 的方片, 基板采用经过热轧以后的纯 Ni 板材, 厚度为 2 mm。所用材料需充分去油, 基板需用 400#砂纸进行打磨, 以去除表面杂质及氧化膜, 实验前用丙酮擦拭表面。焊接温度为 550 °C, 具体试验过程参照 GB11364-89 来进行。

用微量型 DTA 差热分析仪测定钎料合金的熔化温度, 氮气保护, 升温速度为 10 K/min。

采用 POLYVAR-MET 大型金相显微镜对样品的显微组织进行观察。采用 HVA-10A 型低负荷维氏硬度计测量试样硬度, 载荷 2 kg。钎料合金与 Ni 的焊接

收稿日期: 2008-02-21

基金项目: 军工配套项目

作者简介: 崔大田, 女, 1983 年生, 博士生, 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083, 电话: 0731-8877698, E-mail: ct_cui@126.com

界面组织观察在 KYKY-2800 扫描电镜上进行, 加速电压为 20 kV。并对焊接界面组织成分进行了 X 射线能谱分析。

2 结果与讨论

2.1 Cu 元素对 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金熔化特性的影响

4 种钎料合金铸锭分别取粉末样进行差热(DTA)分析, 以确定其固液相变点, 测试结果如表 1 所示。从表 1 中可以看出, Au-24Ag-3.25Si 钎料合金中添加不同含量的 Cu 元素后, 固液相变点均会下降, 当 Cu 含量为 1.5% 时, 固液相间隔 ΔT 最小为 19 °C, 此时的固液相间隔小于添加 Cu 元素前的 ΔT 值, 这对于提高钎料的流动性具有重要意义。由相图分析可知, Au-Ag-Si 系钎料合金的熔点是随 Ag 含量的增加(或者说 Au 含量的减少)而升高的, 由于 Cu 元素的加入能降低合金的熔点, 因此要使配制的 Au-Ag-Si 钎料合金熔化温度不变, 可预先配置含 Ag 量较高的合金, 然后通过 Cu 元素的加入使其熔点下降至所需温度, 这样能有效地减少合金中 Au 的含量, 从而节约了原料的成本。

2.2 Cu 元素对 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金显微组织的影响

图 1 所示为 4 种钎料合金的显微组织形貌。可以看到 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金添加了少量 Cu 元素后其组织形貌发生了较大的变化。未添加 Cu 元素时的组织由 α 和 β 两相组成, 加入 Cu 元素后其组织

较为复杂, 由 3 个以上的相组成, 并可见粗大的树枝状晶。

选取含 Cu 量为 1.5% 的 2#合金进行扫描电镜观察并结合能谱分析初步讨论了其组织组成。图 2 所示为 2#钎料合金组织的背散射电子相。从图 2 可以看出其组织由 4 个相组成, 分别将 a、b、c、d 4 个相记为 α 、 β 、 δ 、 ζ 。各相的 X 射线能谱分析结果如表 2 所示。根据合金相图可知^[8-11], Au-Cu 可形成无限固溶体, Ag-Cu 发生二元共晶反应, Cu-Si 为较为复杂的体系, 可形成多种化合物, 其体系存在两个共晶转变点, 相结构复杂, 体系的复杂区集中在富 Cu 端。当合金自液态($T > 1000$ °C)冷却时, Cu 与 Ag 发生共晶反应, 在 Au 中形成固溶体(ζ 相), 此时的 Cu 为游离态未与其它元素进行化合, 制样过程中采用氧化性较强的 CrO_3 进行腐蚀, 由于 Cu 原子极易被腐蚀, 故可看到经腐蚀后留下的腐蚀坑即为 ζ 相。

表 1 试验合金的熔化特性

Table 1 Melting characteristics of the test alloy

Samples No.	Melting temperature/°C		Difference between solid-liquid phase temperatures/°C
	Solid phase point	Liquid phase point	
1#	506	537	31
2#	491	510	19
3#	337	519	182
4#	358	516	158

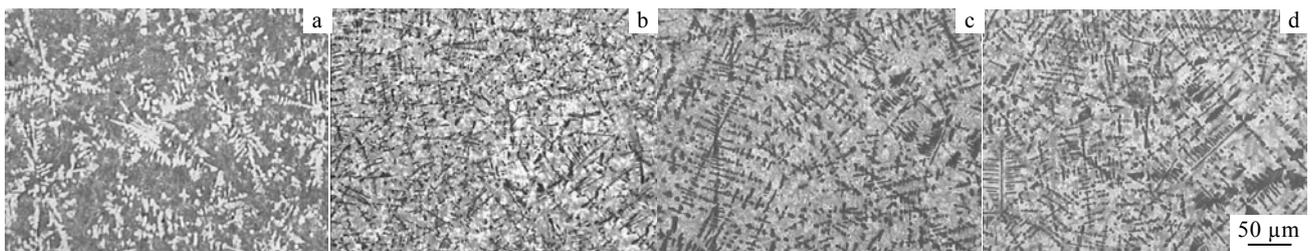


图 1 Au-Ag-Si-Cu 合金的显微组织

Fig.1 Microstructure of the Au-Ag-Si-Cu alloy: (a)Au-24Ag-3.25Si, (b)Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu, (c) Au-24Ag-3.25Si-2.0Cu, and (d) Au-24Ag-3.25Si-2.5Cu

另一方面, Cu 和 Si 发生反应形成的化合物 Cu_nSi_p 固溶于 Au 中, Cu_nSi_p 化合物在 Au 中的溶解度不同形成 β 相和 δ 相, 其中含 Cu 量较高的为 δ 相。未与 Cu 发生反应的 Si 即为 $\alpha(\text{Si})$ 相。以上是关于 Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu 四元合金物相的初步分析, 具体和深入的研究还需大量实验加以证实。

图 3 所示为 Cu 元素含量对 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金显微硬度的影响, 载荷 P 为 2 kg。可以看到合金添加 Cu 元素后硬度升高, 且随着 Cu 含量的增加合金硬度也随之增大。这主要是因为合金中添加 Cu 元素后形成了新的固溶体, 从而起到了固溶强化的作用, 且随着 Cu 含量的增加固溶强化效果越明显。

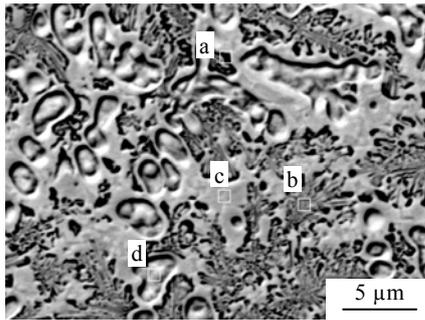


图 2 Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu 合金组织的背散射电子相
Fig.2 BSE image of the Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu alloy structure

表 2 各相的 X 射线能谱分析结果

Table 2 X-ray energy spectrum analysis results of the phase

Phase	Element content/at%			
	Au	Ag	Si	Cu
α	12.65	1.52	85.54	0.29
β	51.09	26.05	17.43	5.44
δ	40.86	8.72	36.35	14.07
ζ	52.45	39.03	0.73	7.79

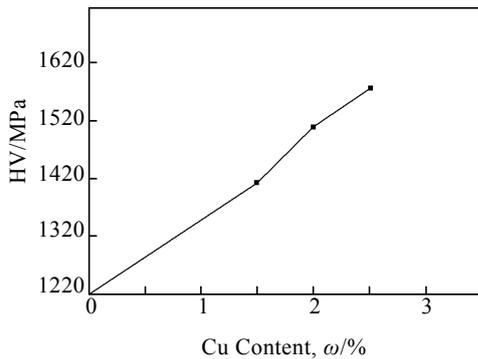


图 3 Cu 含量对 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金显微硬度的影响
Fig.3 Effect of the content of Cu on the microhardness of the Au-24Ag-3.25Si solder alloy

2.3 Cu 元素对 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金与 Ni 焊接性能的影响

选取 1#, 2# 钎料合金进行焊接实验, 焊接温度为 550 °C, 保护气氛为流动纯 H₂。钎料合金与 Ni 焊接后的铺展形貌及润湿角如图 4 所示。由图 4 可知, 添加 Cu 元素的 2# 钎料合金在 Ni 板上铺展后的表面形貌良好, 无残余浮凸物, 钎料四周有润湿环出现, 其浸润角($\theta=28^\circ$)较小, 小于 90°, 可以判断 2# 钎料合金与 Ni 的浸润性较好。与未添加 Cu 元素的 1# 钎料合金相比, Cu 元素的添加并未影响 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金与 Ni 的焊接性能。

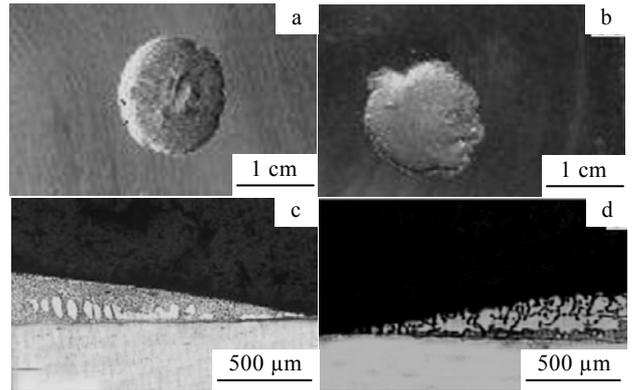


图 4 钎料合金与 Ni 焊接后的铺展形貌及润湿角
Fig.4 Spreading pattern and wetting angle of the solder alloy after welding with Ni: (a,c) No.1 alloy and (b,d) No.2 alloy

图 5 所示为 2# 钎料合金与 Ni 焊接界面的线扫描分析。可见添加 Cu 元素后的 Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu 钎料合金与 Ni 的焊接界面组织形貌与未添加 Cu 元素前基本一致, 在钎料与 Ni 板的结合处仍然有过渡层出现, 能谱分析和线扫描结果显示该过渡层由 Ni 和 Si 的金属间化合物组成, 未发现 Cu 元素, 表明 Cu 元素并未向 Ni 板一侧发生扩散, Cu 元素的添加没有改变界面处的结合情况, 这应是添加 Cu 元素后的 Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu 钎料合金与 Ni 的焊接性能未发生明显改善的重要原因。

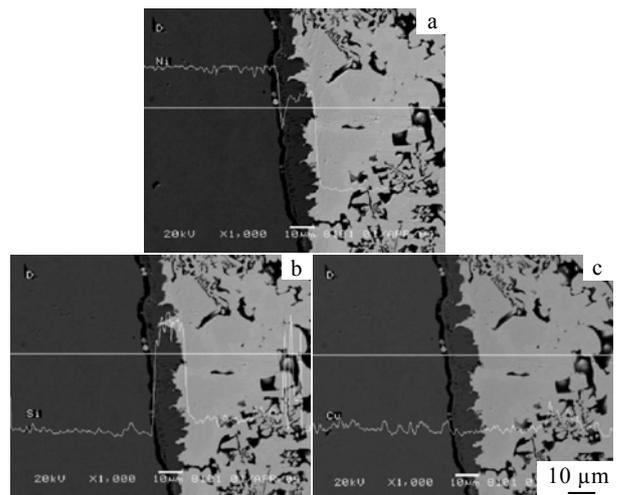


图 5 2# 钎料合金与 Ni 焊接界面的线扫描分析
Fig.5 Line scanning analysis of the welded interface of No.2 alloy with Ni: (a)Ni, (b) Si, and (c) Cu

3 结 论

1) Au-24Ag-3.25Si 钎料合金中添加适量的 Cu 元素能降低合金的熔点, 减小固液相间隔, 这对于减少合金中 Au 的含量, 节约成本具有重要意义。

2) Cu 元素的加入使 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金的显微组织发生了显著变化, 形成了新的固溶体; 在质量分数 1.5%~2.5% 范围内, 随着 Cu 元素的增加, 钎料合金的硬度随之升高。

3) 添加 Cu 元素后的 Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu 钎料合金与 Ni 焊接后铺展形貌良好, 润湿角较小, 其焊接界面组织形貌与未添加 Cu 元素前基本一致, 在钎料与 Ni 板的结合处仍然有过渡层出现, 该过渡层由 Ni 和 Si 的金属间化合物组成。Cu 元素的添加没有明显改善 Au-24Ag-3.25Si 钎料合金与 Ni 的焊接性能。

参考文献 References

- [1] 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
- [2] Cui Datian(崔大田), Wang Zhifa(王志法), Mo Wenjian(莫文剑) *et al. Journal of Central South University*(中南大学学报自然科学版)[J], 2007, 38(1): 36

- [3] Mo Wenjian(莫文剑), Wang Zhifa(王志法), Wang Haishan(王海山) *et al. Precious Metals*(贵金属)[J], 2004, 25(5): 45
- [4] Huang Boyun(黄伯云), Li Chenggong(李成功), Shi Likai(石力开) *et al. Chinese Material Engineering Dictionary*(中国材料工程大典第 5 卷)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 471
- [5] Zhang Qiyun(张启运) Liu Shuqi(刘淑棋), Liu Dongqi(刘东起) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 1984, 29(4): 296
- [6] Zhang Qiyun(张启运), Zhuang Hongshou(庄鸿寿). *Manual of Brazing and Soldering*(钎焊手册)[M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1999: 14
- [7] Liang Wenjie(梁文杰), Pan Qinglin(潘青林), Zhu Zhaoming(朱朝明) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(4): 550
- [8] Liu Ansheng(刘安生). *Binary Phase-Diagrams*(二元合金状态图集)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004
- [9] Chen Liangwei(陈亮维), Liu Zeguogang(刘泽光). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2001, 21(11): 457
- [10] Luo Ximing(罗锡明), Liu Zeguogang(刘泽光). *Precious Metals*(贵金属)[J], 2000, 21(2): 7
- [11] Hassam S, Agren J, Gaune escard M *et al. Metallurgical Transactions A*[J], 1990, 21A: 1877

Effect of Minor Cu on Microstructure and Welding Performance of Au-24Ag-3.25Si Brazing Alloy

Cui Datian^{1, 2}, Wang Zhifa², Jiang Guosheng²

(1. Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

(2. Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: By analyzing the phase diagram, four kinds of alloys with different component, Au-24Ag-3.25Si, Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu, Au-24Ag-3.25Si-2.0Cu, Au-24Ag-3.25Si-2.5Cu(wt%) were prepared by the vacuum melting method in a medium-frequency induction furnace. The welding experiment was done in a tube type resistance furnace with flow H₂ as protective gas, the welding temperature was 550 °C and the base plate is pure Ni sheet. The melting temperature was measured by a microscale DTA analyzer and the microstructure and welding performance of the brazing alloy were studied by metallographic and SEM analysis together with X-ray energy spectrum analysis. The results show that the addition of proper Cu can reduce the melting temperature and the interval between solidus and liquidus of the Au-24Ag-3.25Si brazing alloy. The microstructure of the alloy was also changed greatly because of the addition of Cu. There is a new type of solid solution formed, which makes the microhardness of the alloy increased accordingly. The spreading pattern is fine and the wetting angle is small after the Au-24Ag-3.25Si-1.5Cu brazing alloy welding with Ni, whose welding interface structure is almost the same as that without Cu. There is also IMC layer in the interface and the X-ray energy spectrum analysis show that the IMC layer is Ni-Si intermetallic. The addition of Cu will not improve the welding performance of the Au-24Ag-3.25Si brazing alloy with Ni obviously.

Key words: Au-Ag-Si; brazing alloy; addition of Cu; welding performance

Biography: Cui Datian, Candidate for Ph. D., School of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, Tel: 0086-731-8877698, E-mail: ct_cui@126.com