

固-液金属界面上金属间化合物的非平衡生长*

劳邦盛 高 苏 张启运

(北京大学化学系, 北京 100871)

关键词: 金属间化合物, 界面反应, 钎焊

钎焊过程是一些液态的低熔点金属合金(钎料)与过渡金属(引线)在钎焊温度下相互作用, 冷却后形成电路接头的过程^[1]. 其间, 金属间化合物生长和存在的特征, 极大地影响钎焊接头的强度、抗蠕变性、抗腐蚀性和可焊性. 本文拟以纯液态金属与固体金属的快速反应来观察金属间化合物的生长, 从而阐述钎焊过程的特征.

文献中对金属固-固反应报导较多, 而很少报导金属固-液间的反应^[2,3]. Kim等^[4,5]报导Cu与液态锡作用时, 金属间化合物 Cu_6Sn_5 呈扇状生长. 他们进行反应的时间均长达5 min以上. 由于钎焊过程往往只在数秒, 至多十数秒内便完成, 因此界面上金属间化合物的生长是一个非平衡过程. Kim的研究不能说明钎焊过程. 本文拟研究总结液态金属与固体金属间有固液异组成(incongruent)化合物和固液同组成(congruent)化合物存在时金属间化合物的生长特征与规律.

1 实验部分

我们首先考察了Sn(l)-Cu、Ag、Fe、Co、Ni以及Bi(l)-Ni等诸系界面间在极短时间内(1~2s)金属间化合物的生长. 所有这些体系在所研究的温度范围内富Sn、Bi区都有固液异组成化合物生成. 其次考察了Sb(l)-Ni、Sb(l)-Cu、Zn(l)-Sb以及Sn(l)-Au诸体系的相互作用. 这些体系在所研究的温度范围内都有固液同组成化合物生成.

所用金属材料的纯度均 $\geq 99.98\%$. 实验方法同前文^[2]. 固体金属采用丝材或片材. 30 g液体金属置于坩埚内, 在一可控温的小坩埚炉中保持液态

金属恒温, 温度误差 $\pm 3^\circ\text{C}$. 固体金属用0.5 mm厚的片材切成5 mm \times 15 mm小片, 丝材则用直径0.2 mm的细丝剪成10 mm小截. 用尖端绝热的镊子夹取试样, 在坩埚中浸沾反应, 浸沾时间1~2s. 这样的操作可保证试样在极短时间内达到与液态金属等温又不致影响液态金属的恒温. 随后取出在空气中迅速冷却. 所得试样在牙托粉粘合剂中定型固化. 分别磨制金相试片, 不同体系用1:2 HCl水溶液或1:20 HCl乙醇溶液浸蚀, 然后观察并获取金相照片.

2 结果及讨论

2.1 有固液异组成化合物生成时固-液界面金属间化合物生长的特征

金属系相图一般都比较复杂, 在一个体系内常有多种金属间化合物生成, 本文只研究靠近液体金属组成最近的那个为固液异组成化合物的生长特征.

前文^[2]曾报导了Sn(l)-Cu(s)体系在很短的反应时间内(1~2s)化合物 Cu_6Sn_5 以笋状方式生长. 温度较低时, 化合物生长缓慢. 随着温度升高, 化合物生长速度有所增加, 但升高至某一临界值(350 $^\circ\text{C}$)时突然快速生长. 此时仅1s的浸沾, 金属间化合物 Cu_6Sn_5 竟能长高至30~50 μm . 本文研究了多个相图上化合物类型相似的体系. 以下仅选列Sn(l)-Ni(s)和Bi(l)-Ni(s)反应的金相照片作为代表. (l)表液态, 另一金属为固态(s).

图1和图2所列为Sn(l)-Ni(s)系500 $^\circ\text{C}$ 反应1s和Bi(l)-Ni(s)400 $^\circ\text{C}$ 反应2s的金相照片.

我们在研究了多个体系以后得知, 这类固液异

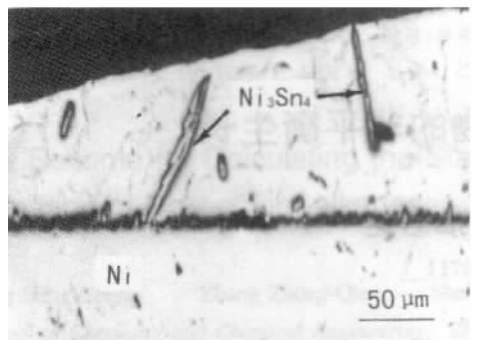


图1 Sn(l)-Ni(s)系 500°C, 反应 1s 时界面上金属间化合物的生长

Fig. 1 The growth of intermetallics between Sn(l)-Ni(s) at 500°C for 1s dipping

表1 不同体系化合物快速生长的临界温度 (浸沾时间 1~2s)

Table 1 The critical temperatures of rapid growth of intermetallics in some metallic systems by 1~2s dipping

System	Phase	Intermetallic	Critical temperature of rapid growth(°C)
Sn(l)-Cu(s)	η	Cu_6Sn_5	350
Sn(l)-Ag(s)	ε	Ag_3Sn	380
Sn(l)-Ni(s)	δ	Ni_3Sn_4	490
Sn(l)-Co(s)		CoSn_2	> 500
Sn(l)-Fe(s)		FeSn_2	650
Bi(l)-Ni(s)		NiBi_3	300

组成化合物生长方式均以相似的笋状方式生长,但快速生长的临界温度并不相同. 还有,化合物只在某些点上快速生长,并不平均地长大. 照片中下层为固体金属,上层为冷凝后的液体金属. 在液体金属层中似还有漂浮的化合物,但那只是由界面上生长出笋状化合物的一些横截面而已. 金相截面能够碰巧截取到完整的笋状化合物的纵剖面毕竟只是少数. 表1 列出不同体系化合物快速生长的临界温度.

2.2 有固液同组成化合物生成时固-液界面上金属间化合物生长的特征

图3和图4列出Sb(l)-Cu(s)和Sb(l)-Ni(s)界面反应情况作为代表. 实验时,浸沾温度取低于固液同组成化合物的熔点. 此二体系的相图是平衡态的情况,结构比较复杂. 在只有1~2s的极短浸沾反应时间内,试样也处于非平衡态,但此时相图中表

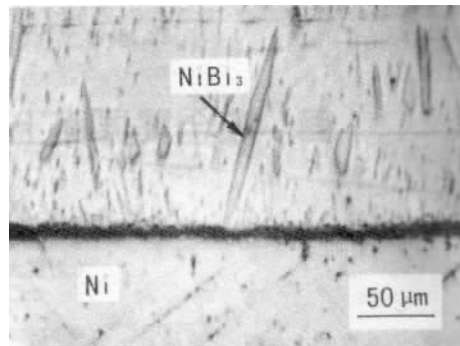


图2 Bi(l)-Ni(s)系 400°C, 反应 2s 时界面上金属间化合物的生长

Fig. 2 The growth of intermetallics between Bi(l)-Ni(s) at 400°C for 2s dipping

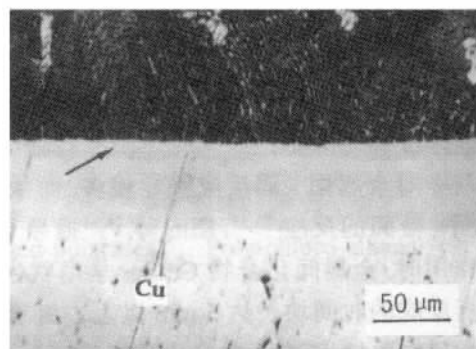


图3 Sb(l)-Cu(s)系 638°C, 反应 1.5s 时界面金属间化合物的生长

Fig. 3 The growth of intermetallics between Sb(l)-Ni(s) at 638°C for 1.5 s dipping

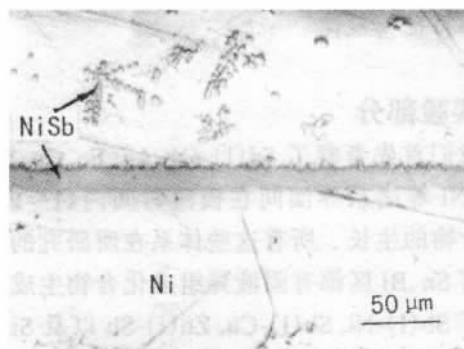


图4 Sb(l)-Ni(s)系 700°C, 反应 1s 时界面金属间化合物的生长

Fig. 4 The growth of intermetallics between Sb(l)-Ni(s) at 700°C for 1s dipping

达的固液同组成化合物仍会显现其存在.

由图3及4均可看出,在上层液相与下层固相之间有一颜色较深的过渡层. 经能谱认定,靠近液

相一侧的过渡层以及液相中析出结晶的成份分别为 β 相(图3)和 δ 相(NiSb)^[6](图4)的固液同组成化合物.特别是图3中化合物相 β 在过渡层中靠液相一侧呈现明显地较深的又一个层.紧靠固相一侧的过渡层是以固相为基础的固溶体.过渡层中间部分的成分比较复杂,难于判定.从这些照片中可以明显地看出这些固液同组成的化合物都呈层状生长.除了以上列出的体系以外,Zn(l)-Sb(s)、Zn(l)-Ni(s)、Sn(l)-Au(s)等体系在相似条件下都能看到类似的金相结构.

上述两组实验固-液相反应时间极短,冷却也很快.对比相图时,可以认为试样是处于浸沾温度下的高温非平衡态.从以上2.1和2.2节所述的两组实验中可以充分看出,在这种条件下固液异组成化合物的生长普遍呈笋状方式,而固液同组成化合物的生长则呈层状生长.液相中析出的化合物初晶,显然是溶入液相的化合物在液相快速冷却时而析出的.背景属化合物相与液态金属组分冷却时形成的共晶.

2.3 讨论

在固体金属A与液体金属B相互接触时,B原子向固相渗透而A原子向B中溶解.对于不同的金属体系这种渗透或溶解的速度是不同的.界面上A、B浓度在达到一定的比例时,便会有相应的固液同组成化合物 A_iB_j 或固液异组成化合物 A_mB_n 金属间化合物生成.在渗透速度远大于溶解速度时, A_iB_j 常在界面上固相一侧生成,而溶解速度远大于渗透速度时, A_mB_n 便会在液相中生长.

从 A_iB_j 为固液同组成化合物的图3和图4中可以看出,在所述条件下,液相原子向固相中的扩散速度要比固相原子向液相中溶解速度快得多.图3的表现尤其突出.在638℃,1.5s的浸沾反应,液相Sb向固相Cu中的扩散距离竟达50 μm .图3中黑色背景为溶入的 β 相与Sb形成的共晶.另外,从图4中可以看出,液相Sb向固相Ni中的扩散也要比反向溶解要大.700℃下1s的浸沾反应Sb向固相A中的扩散约15~20 μm .此时,化合物层 β 相也较薄.在此温度下,由于Ni向液相Sb中溶解也有一定的速度,在固液界面上可以看出有向液相中细微突出的尖峰状化合物.总之,这些固液同组成化合物的基础还是以层状方式生长的.

图1、图2中有固液异组成化合物生成的体系和图3、图4固液同组成化合物的表现十分不同.此时,固相原子向液相中溶解是主要的,几乎看不出液相原子向固相中的渗入,甚至连固溶体渗入层也看不到.相反,化合物都向液相中以笋状方式长入.这类体系中固相向液相中溶解速度都很快,并向液相深部快速扩散^[2].随温度升高,溶解速度逐渐加快,至某一临界温度时溶解速度极快增加,局部浓度很大,这就促使化合物 A_mB_n 的高速生长.但是这类化合物的生长是以从根部向上抬升的特殊方式进行的^[3].此时和平衡相图表达的方式不同,是直接以 $mA(\text{固}) + nB(\text{液}) \rightarrow A_mB_n$ 进行的,液相并不通过与 $A-A_mB_n$ 之间的其它中间相进行反应.

实验所取的固相金属是多晶的压延材料.不同取向晶粒的晶面其反应势垒不同,原子密度较大的晶面,如立方系的(111)晶面,势垒较低,溶解速度则较快.与此同时,它却又抑制了其它取向晶面的溶解.这应该是固液异组成笋状化合物快速生长地点并非平均的原因.测量化合物根部的尺寸与固相晶粒的尺寸属同一量级也可旁证上一推测属于合理.

以上所述现象的归纳和讨论,对解释和控制钎焊过程有很重要的实际意义.性脆的固液同组成金属间化合物在钎缝中产生时,由于它呈层状连片地生成常使钎缝强度降低.因此,在选择钎料时,应回避这种情况的发生.只要钎焊温度不高于其快速生长的临界温度,固液异组成笋状化合物的存在,有如无数钉子一样嵌入钎缝,有利于增强钎缝接头的强度.这从理论和实践上纠正了以往的一种片面观点,即钎缝中所有类型金属间化合物的存在都是对接头强度有害的,观点是片面的.

3 结论

本文研究了文献中不曾报导过的极短反应时间内金属固-液界面上金属间化合物的生长特征,归纳如后.

1) 固体金属与液态金属接触反应,反应时间1~2s界面有金属间化合物产生时,固液异组成化合物常呈笋状生长.当温度升高至某一临界温度时,笋状化合物有一突然的快速生长.不同体系的临界温度并不相同.

2) 在相同条件下如有固液同组成化合物生成

时, 该化合物的基础是以层状生长.

References

- 1 Zhang QY, Zhuang HS. Manual of Brazing and Soldering, Beijing: Machine Industry Press, 1999, 1 [张启运, 庄鸿寿. 钎焊手册, 北京: 机械工业出版社, 1999. 1]
- 2 Zhang QY, Han WS, Liu JK. *Acta Metallurgica Sinica*, **1989**, **25**: B369 [张启运, 韩万书, 刘军航, 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), **1989**, **25**: B369]
- 3 Zhang QY, Liu SQ, Xu YP. *Acta Metallurgica Sinica*, **1992**, **28**: B379 [张启运, 刘淑祺, 许亚平. 金属学报 (*Jinshu Xuebao*), **1992**, **28**: B379]
- 4 Kim H K, Tu K N. *Phys. Rev. B*, **1996**, **53**(23): 16027
- 5 Kim H K, Liou H K, Tu K N. *Appl. Phys. Lett.*, **1995**, **66**(18): 2337
- 6 Yu JQ, Yi WZ, Chen BD, Chen HJ. Binary Alloy Phase Diagrams, Shanghai: Shanghai Science Technic Press, 1987, 345, 494 [虞觉奇, 易文质, 陈邦迪, 陈宏鉴编译. 二元合金状态图集, 上海: 上海科学技术出版社, 1987, 345, 494]

Nonequilibrium Growth of Intermetallics at the Interface of Liquid-solid Metal*

Lao Bang-Sheng Gao Su Zang Qi-Yun

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The growth characteristic of intermetallics during the reaction of solid (Cu, Ag, Au, Fe, Co, Ni, etc) with liquid (Sn, Sb, Bi, Zn) within a very short time of 1 ~ 2 s at different temperatures has been studied by metallographic method for explaining the process in the fillet during soldering. It is indicated that the incongruent compounds often grow up as bamboo shoot form. But congruent compounds grow up basically just by spreading out as a layer along the solid border. Base on these facts, the influence of intermetallics in the fillet during soldering has been discussed.

Keywords: Intermetallics, Interface reaction, Soldering