

## 新型 Au-Ag-Ge 钎料的性能及焊接界面特征

崔大田, 王志法, 周俊, 吴化波, 刘金文

(中南大学材料科学与工程学院, 湖南长沙, 410083)

**摘要:** 根据 Au-Ag-Ge 三元相图, 制备 2 种新型钎料合金 Au-19.25Ag-12.80Ge 和 Au-21.06Ag-13.09Ge(质量分数, %)。利用差热分析仪和 Sirion200 场发射扫描电镜对钎料的熔化特性及显微组织进行分析, 并对其与纯 Ni 的润湿性加以研究。研究表明: Au-19.25Ag-12.80Ge 合金的性能较好, 其熔化温度范围为 446.76~494.40 °C, 结晶温度区间为 47.64 °C; 焊接温度在 510~550 °C 范围内时, Au-19.25Ag-12.80Ge 钎料合金与 Ni 基体具有良好的铺展性和润湿性, 焊接时钎料合金与 Ni 基体之间形成了一条连续金属间化合物层, 能谱分析表明该金属间化合物层为 Ge<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>, 由于该化合物较脆, 过厚的金属间化合物层使焊接接头的剪切强度下降, 故应适当控制焊接工艺以获得理想的焊接界面组织。

**关键词:** Au-Ag-Ge; 钎料; 润湿性; 焊接界面; 金属间化合物

中图分类号: TG146.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-7207(2007)06-1050-05

## Properties and welding interface characterization of new-type Au-Ag-Ge brazing alloy

CUI Da-tian, WANG Zhi-fa, ZHOU Jun, WU Hua-bo, LIU Jin-wen

(School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** According to Au-Ag-Ge phase diagram, two new-type brazing alloys Au-19.25Ag-12.80Ge and Au-21.06Ag-13.09Ge (mass fraction, %) were prepared. The melting characteristic and microstructure of the alloys were analyzed by using differential thermal analyzers and Sirion 200 field emission scanning electron microscope, and the wettability with pure Ni was also studied. The results show that, Au-19.25Ag-12.80Ge brazing alloy is better, its melting temperature range is 446.76–494.40 °C, and the temperature interval between the solidus and the liquidus is 47.64 °C. When the brazing temperature is in the range of 510–550 °C, the alloy has a good spreadability and wettability with Ni. Interface structure observation reveals that there is one continuous intermetallic layer between the brazing alloy and the base metal Ni when welding. X-ray energy spectrum analysis results show that the intermetallic layer is Ge<sub>3</sub>Ni<sub>5</sub>, and because of its brittleness, the overthick intermetallic layer will decrease the shear strength of the welding joint, therefore, the welding technology should be controlled so as to gain an ideal welding interface structure.

**Key words:** Au-Ag-Ge; brazing alloy; wettability; welding interface; intermetallic

航天技术的发展对有关器件的要求越来越高, 特别是对材料密度的要求十分苛刻。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不受影响, 要求焊接这些电子器件的钎料的焊接温度必须低于铝基热沉材料的熔点(660 °C); 而后

收稿日期: 2007-02-08; 修回日期: 2007-04-27

基金项目: 国家高新工程重点项目(DZ-2002-021)

作者简介: 崔大田(1983-), 女, 河南南阳人, 博士研究生, 从事封装焊接方面的研究

通信作者: 崔大田, 女, 博士研究生; 电话: 0731-8877698; E-mail: ct\_cui@126.com

续工艺中电子器件的壳体与芯片的焊接多采用 Au-Si 和 Au-Ge 等低熔点焊料, 其焊接温度多为 400 °C 左右; 故焊接这种铝基热沉材料的钎料熔点应控制在 450~500 °C。目前国内外对可使用的该温度区间的钎料研究报道较少<sup>[1-3]</sup>, 因此, 迫切需要开发出一种熔点范围在 500 °C 左右的合金, 同时还能满足钎料的其他性能要求, 具有一定的可加工性, 与镀 Ni 层浸润良好, 铺展性好。

莫文剑等<sup>[4-5]</sup>认为, Au-Ag-Si 系钎料合金可满足此熔点范围要求, 且铸态合金与纯 Ni 板浸润良好, 但该钎料加工性能有限且轧制态薄带成品与 Ni 润湿性较差, 为此, 本文作者通过分析 Au-Ag-Ge 系三元相图<sup>[6]</sup>, 提出一种新型 Au-Ag-Ge 钎料合金, 并对该钎料合金的熔化特性和与 Ni 的焊接界面进行观察与分析。

### 1 实 验

图 1 所示为 Au-Ag-Ge 系三元相图(其中,  $x$  为原子分数)。实验所制备的合金 1 号和 2 号均位于三元相图的共晶单变量线  $e_1e_2$  上。采用纯度为 99.99% Au, 99.99% Ag 和单晶 Ge 进行配制, 在中频感应真空炉中熔炼, 浇铸成长×宽×高为 15 mm×10 mm×38 mm 的扁锭。所制备的钎料合金成分(质量分数, %)为: Au-19.25Ag-12.80Ge(1 号)和 Au-21.06Ag-13.09Ge(2 号)。

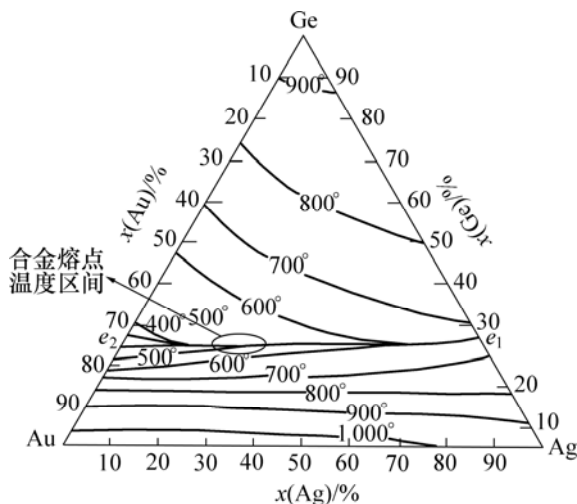


图 1 Au-Ag-Ge 三元系液相面投影图

Fig.1 Projection of liquidus of Au-Ag-Ge system

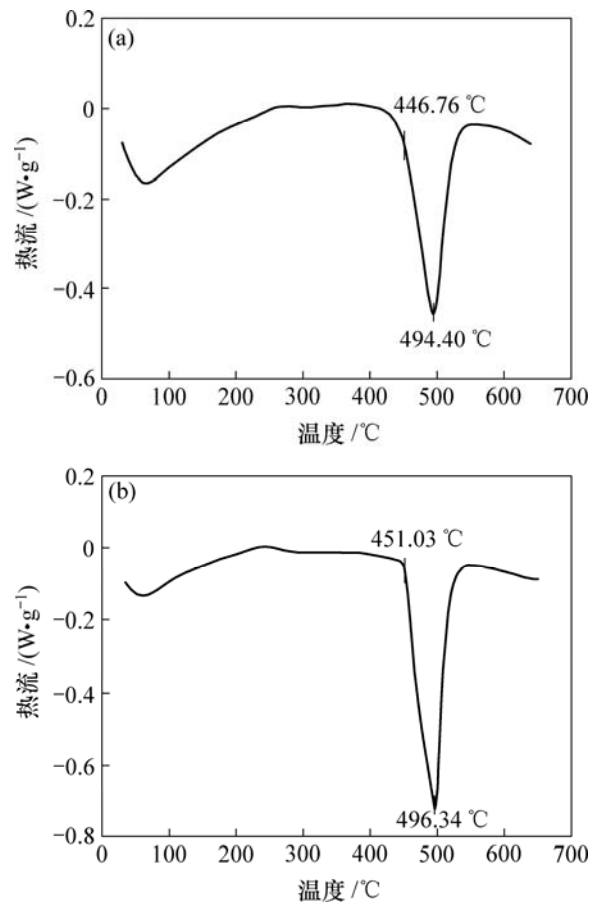
用微量型差热分析仪(DTA)测定钎料合金的熔化温度, 氮气保护, 升温速度为 10 K/min。润湿性实验在流动纯氢气保护管式电阻炉中进行。基板采用轧制

态的纯 Ni 板, 厚度为 1 mm, 钎料合金采用长方体, 用量保持为 0.3 g, 分别在 510, 530 和 550 °C 进行润湿性测试, 具体实验过程参照 GB 11364—89。试样经过机械研磨和抛光后, 用 30 mL HCl+0.3 g CrO<sub>3</sub> 溶液进行腐蚀, 利用 Sirion200 场发射扫描电镜背散射电子相观察钎料合金的显微组织及与 Ni 润湿后的焊接界面, 同时利用能谱分析对焊接界面组织进行成分分析。

### 2 结果和讨论

#### 2.1 钎料的熔化特性和组织

在升温条件下利用微量型差热装置测定的 2 种钎料合金的 DTA 曲线如图 2 所示。可见, 2 种合金均有 1 个明显的类似共晶反应的吸热峰。1 号钎料合金的熔化温度区间为 446.76~494.40 °C, 固-液相温度间隔为 47.64 °C; 2 号钎料合金的熔化温度区间为 451.03~496.34 °C, 固-液相温度间隔为 45.31 °C。由于 10 K/min 的升温速度相对较大, 故试样内部的温度梯度



(a) 1 号合金; (b) 2 号合金

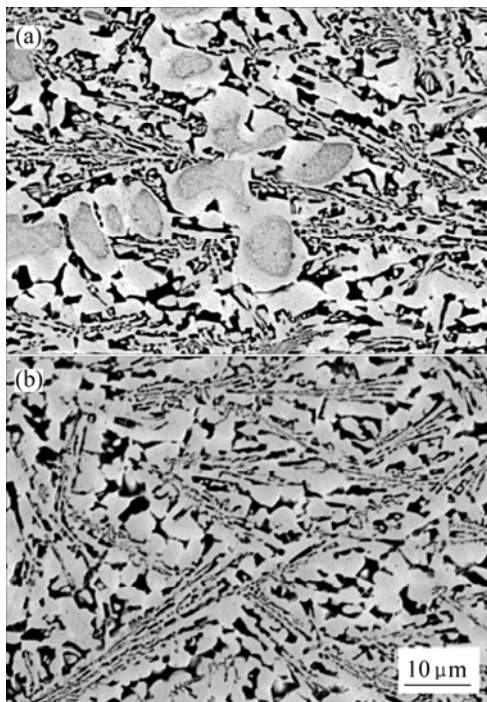
图 2 实验合金的 DTA 曲线

Fig.2 DTA curves of tested alloys

增大, 试样和周围的温差也增大, 增加了曲线的钝化趋势, 因此, 实际的熔化温度区间应比 DTA 曲线反映的温度区间要小。

2 种实验合金的熔化温度区间均落在 450~500 °C, 且固-液相温度间隔不大, 符合对钎料熔化温度的设计要求。

图 3 所示为 2 种铸态钎料合金的显微组织照片。可见, 1 号合金由灰色的初晶  $\alpha$  相和黑色的共晶  $\beta$  相组成, 固溶体合金的非平衡凝固造成初晶  $\alpha$  相出现晶内偏析现象, 因此, 出现了浅灰色的  $\alpha_1$  相和深灰色的  $\alpha_2$  相。经 X 射线能谱分析可知, 共晶  $\beta$  相含 14.54% Au(质量分数), 1.58% Ag 和 83.88% Ge, 初晶  $\alpha_1$  相中含 78.96% Au, 18.39% Ag 和 2.65% Ge, 初晶  $\alpha_2$  相中含 69.20% Au, 27.83% Ag 和 2.97% Ge; 2 号合金则由灰色的初晶  $\alpha$  相和黑色的共晶  $\beta$  相组成, 经 X 射线能谱分析可知, 共晶相含 35.16% Au, 1.35% Ag 和 63.49% Ge, 初晶相含 73.84% Au, 23.05% Ag 和 3.11% Ge。由于初晶  $\alpha$  相与共晶  $\beta$  相的熔点相差不大, 再加上 DTA 曲线的钝化, 因此, 在 DTA 曲线上并没有明显反映出  $\alpha$  相的熔化终止了温度。



(a) 1 号合金; (b) 2 号合金

图 3 实验合金的显微组织

Fig.3 Microstructures of tested alloys

可见, 2 种合金均已形成明显的共晶组织, 对于钎料合金而言, 除了有熔化温度区间的要求外, 还希望有较好的铺展性, 通常共晶型合金的熔化温度区间

小, 表现出良好的铺展性。此外, 由图 3 可见, 2 号钎料合金的树枝状枝晶较发达, 且方向性较差, 这可能是 2 号钎料合金中 Ge 元素含量略高所致, 表明脆性 Ge 相含量的微量增加将对合金显微组织造成较大的影响。这些意味着 2 号合金可能具有较差的加工性, 因此, 选择 1 号合金进行润湿性研究。

## 2.2 钎料合金的润湿性与润湿后的界面组织

钎料合金的润湿性和铺展性实验结果见表 1。图 4 所示为实验合金与 Ni 在 530 °C 润湿后界面的背散射电子相, 图 5 所示为实验合金在不同焊接温度下与 Ni 润湿后界面的背散射电子相。结果表明, 在还原  $H_2$  气氛条件下, 合金在 Ni 板上表现出良好的铺展性和润湿性, 润湿角  $\theta$  均较小 ( $\theta < 15^\circ$ ), 钎料铺展后表面质量较好, 无明显残留物。随着焊接温度的逐渐升高, 铺展面积逐渐增加, 润湿角略有减小; 润湿界面的背散射电子相观察发现, 所有焊接界面处均形成了一条连续金属间化合物(IMC)层, 如图 4 所示。金属间化合物层的 X 射线能谱分析结果表明, 其成分为 37.39% Ge(摩尔分数)及 62.61% Ni, 经推测是形成了  $Ge_3Ni_5$  金属间化合物; 同时, 随着焊接温度的升高, 金属间化合物层厚度也逐渐增加, 如图 5 所示。

金属间化合物的生长厚度取决于许多因素<sup>[7-12]</sup>, 如焊料合金和基板的性能、焊料的体积和接点形状、

表 1 钎料合金的润湿性和铺展性

Table 1 Wettability and spreading property of brazing alloy

焊接温度/°C	铺展面积/mm <sup>2</sup>	润湿角/(°)
510	42.66	7.09
530	63.03	6.80
550	66.36	6.11

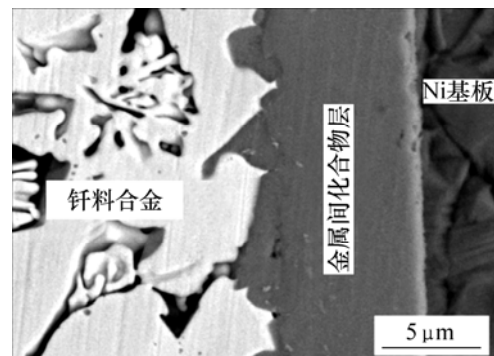
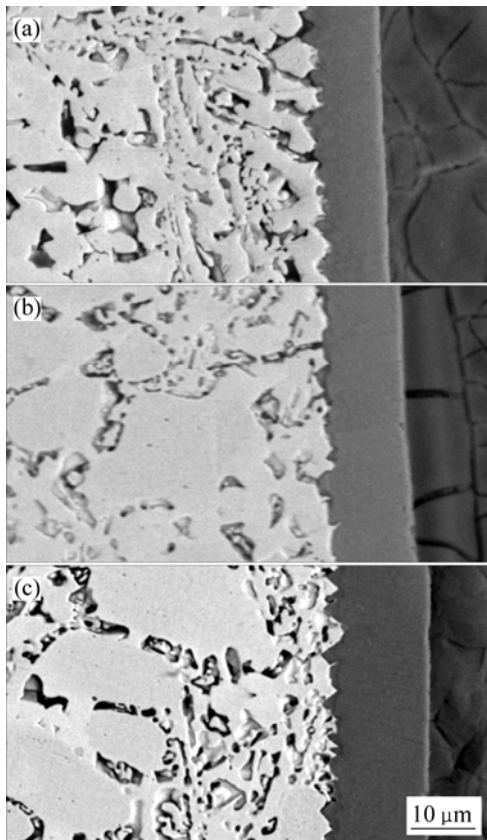


图 4 实验合金与 Ni 在 530 °C 润湿后界面的背散射电子相

Fig.4 Back scattered electron image of interface of tested alloy after wetting with Ni at 530 °C



(a) 510 °C; (b) 530 °C; (c) 550 °C

图5 实验合金在不同焊接温度下与Ni润湿后的界面背散射电子相

Fig.5 Back scattered electron images of interface of tested alloy after wetting with Ni at different temperatures

温度和时间等。一般认为,焊接过程中IMC的形成是界面化学反应为主导的机制所致,服役过程中IMC的演变是元素扩散为主导的机制所致。随着焊接温度的升高,熔化钎料液体表面张力降低,钎料合金中Ge元素与Ni层的化学反应速率增加,因而钎料合金流动性及润湿能力提高,铺展面积有所增加,润湿角有所减小,同时,金属间化合物层厚度逐渐增加。结果表明<sup>[13-17]</sup>,薄且连续的IMC层是良好润湿和连接的必要条件,同时又能提高钎焊接头的剪切强度,当钎接头化合物厚度超过某一临界值时,化合物层将表现出明显的脆性,受到外力时层间易发生脆性断裂。

$\text{Ge}_3\text{Ni}_5$ 金属间化合物高温时为六方结构,低温时为单斜结构,其晶体结构对称性低因而较脆。由于IMC本身固有的脆性,太厚的IMC层会使钎焊接头的剪切强度下降。同时,这些IMC与钎料合金有着不同的力学性能,在应力作用下,焊点界面处容易形成应力集

中,进而引发裂纹,焊点内部裂纹通常始于钎料合金与IMC层界面处。因此,研究并控制IMC的形态和生长行为对改善钎焊接头的可靠性具有重要意义。

### 3 结论

a. 采用中频感应真空熔炼工艺制备的2种焊料 Au-19.25Ag-12.80Ge 和 Au-21.06Ag-13.09Ge,以 Au-19.25Ag-12.80Ge 合金性能较佳,合金熔化温度为 446.76~494.40 °C,结晶温度区间为 47.64 °C;显微组织观察表明钎料合金已形成明显的  $\alpha+\beta$  共晶组织。

b. 焊接温度为 510~550 °C 时, Au-19.25Ag-12.80Ge 钎料合金在 Ni 基体上表现出良好的铺展性和润湿性;钎料合金与 Ni 基体之间形成了一条连续的金属间化合物层;该金属间化合物层为  $\text{Ge}_3\text{Ni}_5$ 。随着焊接温度的升高,金属间化合物层厚度有所增加。

c.  $\text{Ge}_3\text{Ni}_5$  金属间化合物层较脆,过厚的  $\text{Ge}_3\text{Ni}_5$  层将导致钎接头质量降低。故应适当控制焊接工艺以获得理想的焊接接头组织。

### 参考文献:

- [1] 黄伯云,李成功,石力开,等.中国材料工程大典[M].北京:化学工业出版社,2006:471.  
HUANG Bai-yun, LI Cheng-gong, SHI Li-kai, et al. Chinese material engineering dictionary[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 471.
- [2] 张启运,庄鸿寿.钎焊手册[M].北京:机械工业出版社,1999:14-16.  
ZHANG Qi-yun, ZHUANG Hong-shou. Manual of brazing and soldering[M]. Beijing: China Machine Press, 1999: 14-16.
- [3] 岳译新,谭澄宇,郑子樵,等.新型Ag-Cu-Ge钎料的性能及钎焊界面特征[J].中国有色金属学报,2006,16(10):1793-1798.  
YUE Yi-xin, TAN Cheng-yu, ZHENG Zi-qiao, et al. Properties and interface microstructure of new type Ag-Cu-Ge solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2006, 16(10): 1793-1798.
- [4] 莫文剑,王志法,姜国圣,等. Au-Ag-Si 新型中温共晶钎料的研究[J].稀有金属材料与工程,2005,34(3):497-500.  
MO Wen-jian, WANG Zhi-fa, JIANG Guo-sheng, et al. Study of a new-type of Au-Ag-Si intermediate temperature eutectic solder[J]. Rare Metal Material and Engineering, 2005, 34(3): 497-500.
- [5] 崔大田,王志法,莫文剑,等. Au-Ag-Si 系钎料合金与 Ni 的润湿性[J].中南大学学报:自然科学版,2007,38(1):36-40.

- CUI Da-tian, WANG Zhi-fa, MO Wen-jian, et al. Wettability of Au-Ag-Si brazing filler metal series with Ni[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2007, 38(1): 36-40.
- [6] 何纯孝, 马光辰, 王文娜, 等. 贵金属合金相图[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 19.  
HE Chun-xiao, MA Guang-chen, WANG Wen-na, et al. Phase diagrams of precious metal alloys[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983: 19.
- [7] 劳邦盛, 高舒, 张启运. 固-液金属界面上金属间化合物的非平衡生长[J]. 物理化学学报, 2001, 17(5): 453-456.  
LAO Bang-sheng, GAO Shu, ZHANG Qi-yun. Nonequilibrium growth of intermetallics at the interface of liquid-solid metal[J]. Acta Phys-Chim Sin, 2001, 17(5): 453-456.
- [8] 蒋成禹, 吴铭方, 余春, 等. 72Ag-28Cu钎焊TC4的接头组织与强度[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, 32(4): 295-297.  
JIANG Cheng-yu, WU Ming-fang, YU Chun, et al. Morphology and strength of TC4/TC4 joint with 72Ag-28Cu filler metal[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2003, 32(4): 295-297.
- [9] Mita M, Miura K, Takenaka T, et al. Effect of Ni on reactive diffusion between Au and Sn at solid-state temperatures[J]. Materials Science and Engineering, 2006, 126(1): 37-43.
- [10] Yu D Q, Wang L, Wu C M L, et al. The formation of nano-Ag<sub>3</sub>Sn particles on the intermetallic compounds during wetting reaction[J]. J Alloy Comp, 2005, 389: 153-158.
- [11] Choi W K, Lee H M. Prediction of primary intermetallic compound formation during interfacial reaction between Sn-rich solder and Ni substrate[J]. Scripta Materialia, 2002, 46(11): 777-781.
- [12] Li G Y, Chen B L. Formation and growth kinetics of interfacial intermetallics in Pb-free solder joint[J]. IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 2003, 26(3): 651-658.
- [13] Lee H T, Chen M H. Influence of intermetallic compounds on the adhesive strength of solder joints[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, A333(1/2): 24-34.
- [14] Lee W W, Nguyen L T, Selvaduray G S. Solder joint fatigue models; review and applicability to chip scale packages[J]. Microelectronics Reliability, 2000, 40: 213-244.
- [15] Laurila T, Vuorinen V, Kivilahti J K. Analyses of interfacial reactions at different levels of interconnection[J]. Mater Sci Eng A, 2004, 37: 307-317.
- [16] Lee H T, Chen M H, Jao H M, et al. Influence of interfacial intermetallic compound on fracture behavior of solder joints[J]. Materials and Engineering A, 2003, A358(1/2): 134-141.
- [17] Pang H L J, Tan K H, Shi X Q, et al. Microstructure and intermetallic growth effects on shear and fatigue strength of solder joints subjected to thermal cycling aging[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A307: 42-50.