

非晶铜磷钎料升温过程中的组织演变

俞伟元, 陈学定, 路文江, 王艳红

(兰州理工大学 甘肃省有色金属新材料国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 研究了钎焊温度对非晶钎料微观组织转变的影响, 利用 EPMA、XRD 等方法分析在升温过程中钎料的组织转变及元素扩散情况, 并与普通晶态钎料进行对比研究。结果表明: 由于凝固方式的不同, 非晶钎料在晶化后为完全共晶组织, 且晶粒细小均匀, 这有利于提高钎焊接头的性能。

关键词: 非晶; 铜磷钎料; 组织转变; 钎焊

中图分类号: TG425⁺.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)09-1626-04

非晶薄带钎料作为一种新型钎料, 具有接头强度高、润湿性好、耐腐蚀性优良、接头可靠性高等优点, 近年来在“毛细钎焊”, “液相扩散焊”等领域有着广泛的应用^[1~6]。很多学者对其接头性能进行了大量研究, 但针对非晶态钎料钎焊过程中的组织转变的研究未见报道。非晶组织在钎焊过程中要发生从非晶态向晶态的转变, 随着钎焊温度的升高, 在非晶合金内部开始形核并逐渐长大, 这种固态下的形核与普通晶态钎料的液态形核有很多差异^[7~10], 生成不同的组织结构, 最终将影响钎焊接头的形成, 因此有必要对非晶态钎料钎焊过程中的组织转变过程进行深入研究。本研究采用 Cu68.5Ni15.7P6.5Sn9.3 非晶薄带钎料, 利用 EPMA、XRD 等方法, 研究该钎料在钎焊过程中的组织转变过程。

1 实验

选用的母材为紫铜, 钎料为非晶 Cu-Ni-Sn-P 四元合金钎料, 其化学成分见表 1。

表 1 钎料化学成分

Table 1 Chemical composition of fillers (wt%)

Element	Cu	P	Ni	Sn
Content	68.5	6.5	15.7	9.3

首先用 DSC 测定钎料的晶化温度, 在 HTHL-30 型高温真空钎焊炉中采用与钎焊时相同的升温速率 (10 °C/min) 将钎料加热到晶化温度以上, 保温 10 min 使其晶化, 然后通入氩气快速冷却, 将晶化后的钎料

镶嵌后制成标准金相试样进行微观组织分析。将钎料放置在尺寸为 30 mm×30 mm×2 mm 的纯铜板上, 上面用 NB 陶瓷块压紧, 置于真空炉中钎焊。钎焊温度分别为 400, 570 °C 保温 10 min, 气冷。将钎焊试样剖开, 并经标准的研磨和抛光处理, HCl+Fe₃Cl 溶液腐蚀, 在金相显微镜下观察其微观形貌。用 EPMA-1600 电子探针分析微区元素组成及分布。并用 Rigaku D/max-2400 型对接头中的相组成进行分析。

2 结果及分析

所用钎料虽然是四元合金, 但 Ni 元素与 Cu 无限固溶, 其晶格常数近似, 因此可以将四元合金简化为 Cu-Sn-P 三元合金。图 1 是 Cu-Sn-P 合金在 Sn 含量为 10% 时的计算伪二元相图^[11]。

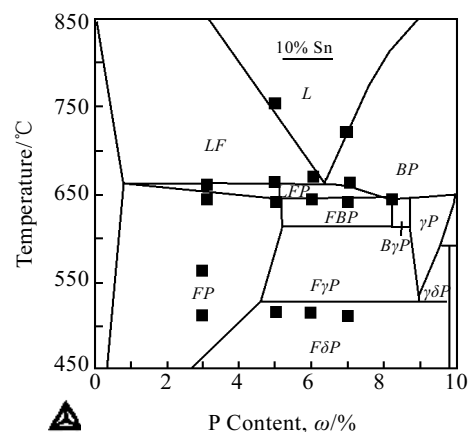


图 1 10%Sn,Cu-Sn-P 系合金状态图
Fig.1 Cu-P-Sn ternary phase diagram (10%Sn)

收稿日期: 2008-09-15

基金项目: 甘肃省中青年基金资助项目(YS021-A22-017)

作者简介: 俞伟元, 男, 1973 年生, 副教授, 兰州理工大学材料学院, 甘肃 兰州 730050, 电话: 0931-2976302, E-mail: yuwy@lut.cn

所用钎料成分位于图 1 所示三元共晶点附近，是共晶成分。由于该相图是计算相图，不能准确判断钎料的组织构成，因此采用了 DSC 分析，进一步验证该钎料是否为共晶成分，以及该钎料的熔化特性。

图 2 为钎料 DSC 曲线。该图所测得的热力学数据如表 2 所示。可以看出，非晶钎料与普通钎料在加热熔化阶段表现出相同的热力学特征，都在熔点附近发生吸热反应，只是非晶钎料的熔化温度区间比普通钎料降低 3.5 °C。从图 2 还可以看出，吸热不是单一的，可以分成 2 个阶段。对照片可以判断钎料熔化时发生了 2 个反应：



式中： F 为 $Cu_{13.7}Sn$ ，是 Cu 固溶体，面心立方结构； B 为 $Cu_{5.6}Sn$ 化合物，体心立方结构； P 为 Cu_3P 化合物，立方结构。

由此表明，钎料确实是共晶成分，而且与相图有较好的对应。熔化曲线包络的面积即钎料熔化所吸收的热量。从图 2 可以看出，非晶钎料熔化时吸收的热量较少。

非晶钎料是一种无序状态，在加热过程中要发生晶化，经测定该非晶合金的晶化温度为 234 °C。也就是说，在钎焊时当加热温度超过该晶化温度后，在非晶钎料内部将发生晶化和晶粒的长大。图 3 是非晶钎料与晶态钎料在加热到 400 和 570 °C 时的组织变化。

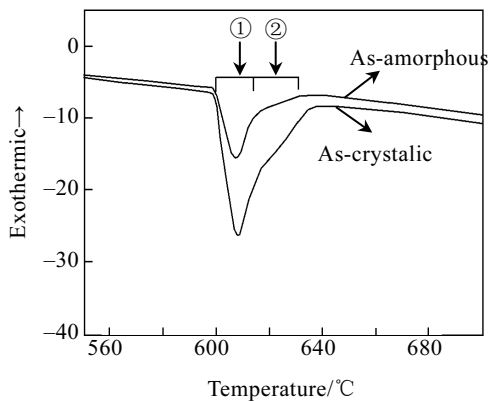


图 2 钎料 DSC 测定曲线

Fig.2 DSC curve of amorphous filler

表 2 钎料熔化特性

Table 2 Melting behavior of filler

Filler	Solidus/°C	Liquidus/°C	Melting zone/°C
Amorphous filler	597	634.9	37.9
Commercial filler	598	639.4	41.4

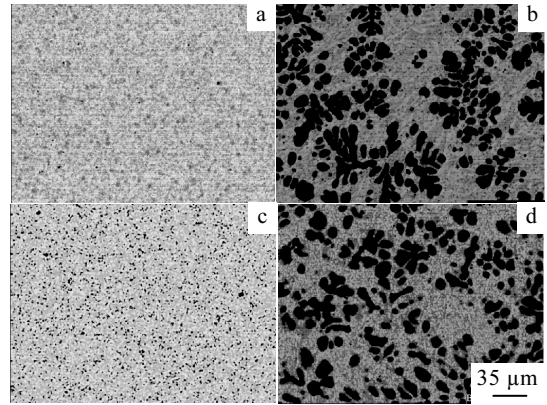


图 3 不同钎料组织在不同加热温度下的背散射照片

Fig.3 Microstructures during ramp-up(BSE): (a, b) 400 °C; (c, d) 570 °C; (a, c) amorphous filler; (b, d) crystalline filler

可以看出，非晶钎料晶化后的组织与晶态钎料有明显的不同。非晶钎料是微细的共晶层状组织，晶态钎料虽说同样是共晶合金，但该合金形成了尺寸为 10 μm 左右的 Cu_3P 初晶晶粒，在它们周围形成分散有微细黑色颗粒的带状 Cu 固溶体，微细的黑颗粒为 Cu_3P ，带状部分为共晶凝固形成区域。也就是说，虽然晶态钎料合金是共晶合金，但是在浇铸凝固过程中并不是一下子凝固的，而是先形成 Cu_3P 初晶，然后在它们的间隙中发生共晶反应最终凝固。非晶钎料合金是“瞬时”凝固的，没有形成晶粒，在反向加热过程中，开始形核，并长大形成晶体，但没有形成初晶，是完全的共晶组织。从图 3 还可以看出，随着加热温度的升高，共晶组织晶粒有明显的长大现象。虽然非晶钎料在钎焊升温过程中，没有生成初晶仅仅是共晶组织的形成和长大过程，但在升温过程中必然伴随着元素的扩散和相转变，这对最终钎焊组织的形成和性能有根本的影响。

图 4 是非晶钎料在 400 和 570 °C 时共晶组织中元素的面分布图。可以看出，非晶合金在 570 °C 时发生了元素的聚集和偏析现象，而晶态钎料在 400 °C 时就已经发生了类似变化。元素的聚集表明发生了相的转变，对不同温度下的钎料组织构成进行了 XRD 分析，其结果如图 5，图 6 所示。可以看出，非晶钎料晶化后的组织是铜固溶体 $Cu_{13.7}Sn$ 和 Cu_3P ，随钎焊温度的升高，析出非稳相 Ni_3P_2 和 $Cu_{81}Sn_{22}$ 。而普通晶态钎料本身就有 Ni_2P 和 $Cu_{81}Sn_{22}$ 相，随钎焊温度的升高只发生了相的长大和非稳态向稳态的转变。也就是说非晶钎料从开始形核到钎料的熔化都发生了与晶态钎料不同的变化。图 7 是非晶钎料和普通晶态钎料在钎焊升温过程中钎料组织变化的物理模型。

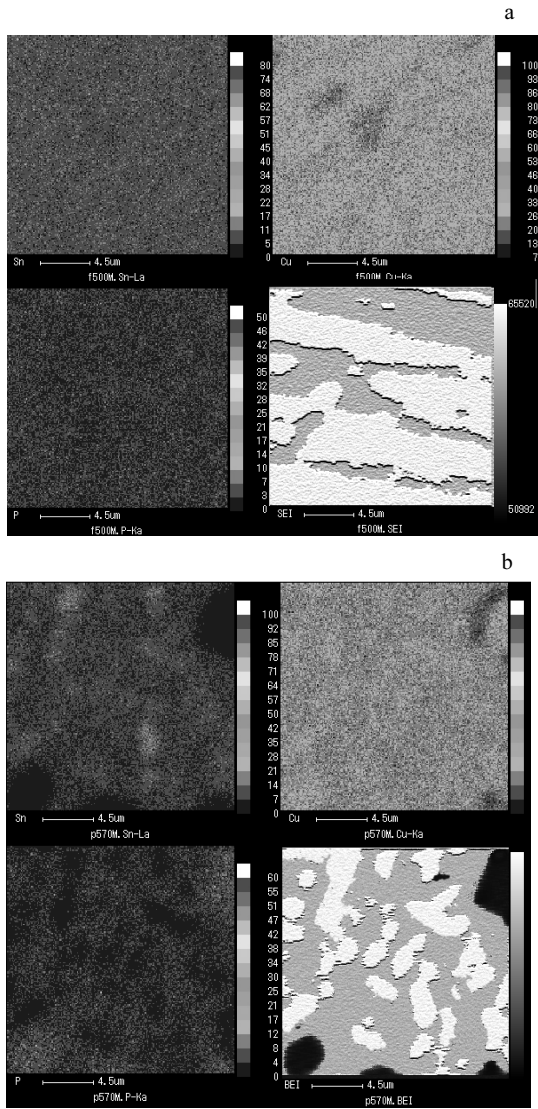


图 4 非晶钎料加热不同温度冷却组织元素面分布图

Fig.4 Elements diffusion behavior during ramp-up(EPMA map scan): (a) 400 °C and (b) 570 °C

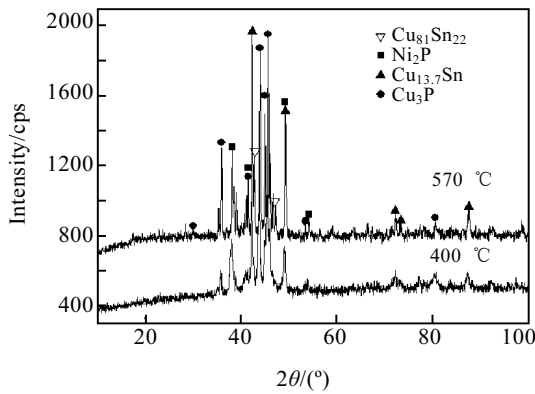


图 5 晶态钎料 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of crystal filler

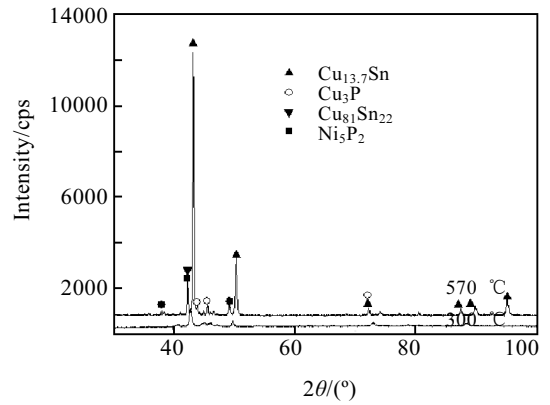


图 6 非晶态钎料 XRD 图谱

Fig.6 XRD patterns of amorphous filler

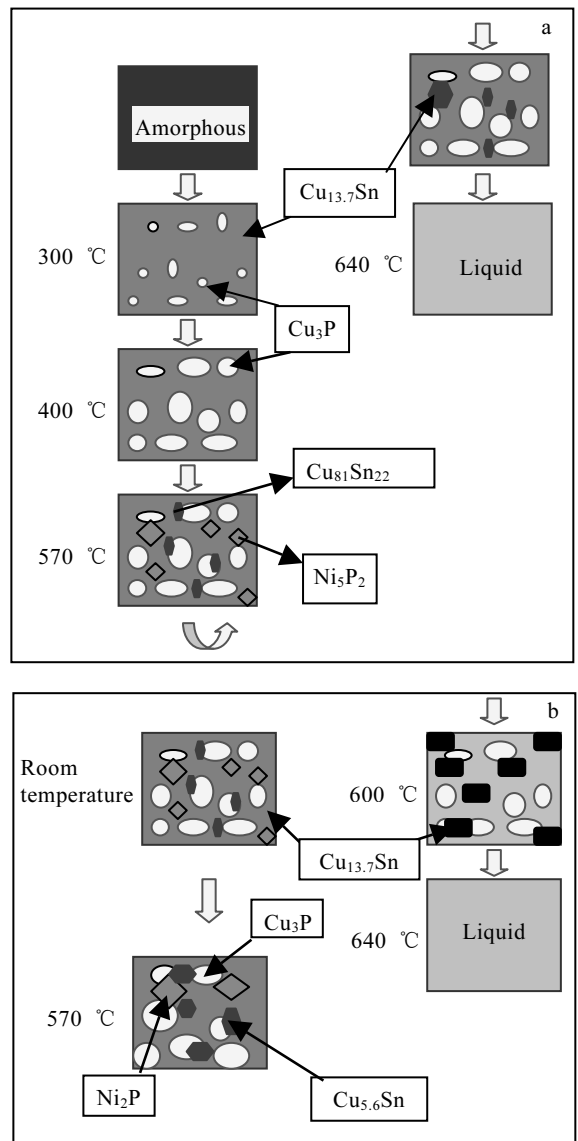


图 7 钎料组织转变物理模型

Fig.7 Physical model of phase transformations: (a)amorphous filler and (b)crystal filler

普通晶态钎料虽然是共晶成分,但由于冷却速度和过冷度的原因,在凝固过程中先形成 Cu_3P 初晶,然后在它们的间隙中发生共晶反应最终凝固。粗大的 Cu_3P 金属间化合物不仅使接头强度降低,而且对疲劳和冲击性能也有不良的影响。而非晶钎料在升温晶化过程中没有 Cu_3P 初晶生成,因此钎焊接头性能好于普通晶态钎料。不同于普通凝固方式在液态下的形核与长大,非晶态合金的形核与长大是依靠原子在固态下的运动和迁移完成的,由于固态下的原子运动远比在液态下困难,因此非晶晶粒以三维方式生长,能获得非常细小的晶粒组织,这有利于钎焊时元素的扩散和液相的生成。

3 结 论

1) 非晶钎料在钎焊过程中始终是共晶组织,普通晶态钎料在钎焊前已有初晶和化合物出现。粗大的 Cu_3P 金属间化合物不仅使接头强度降低,而且对疲劳和冲击性能也有不良的影响。

2) 随钎焊升温过程的进行,非晶钎料在固态下发生晶化及长大,晶粒细小,组织均匀,这有利于钎焊时元素的扩散和液相的生成。

3) 非晶钎料在钎焊升温过程中有非稳相生成。

参考文献 References

- [1] Rabinkin A. *Welding Journal*[J], 1989, 10: 39
- [2] Bedell J R. *US Patent*: 3881541[P], 1975
- [3] Murty Y V, Adler R. *Mater Sci*[J], 1982, 17: 19
- [4] Li Yuezhu(李月珠). *Rapid Solidification Technology and Materials*(快速凝固技术和材料)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1993: 26
- [5] Rabinkin A. *Welding Journal*[J], 1989, 10: 39
- [6] Yu Jueqi(虞觉奇) et al. *Chinese Journal of Materials Research* (材料研究学报)[J], 1998, 12(6): 594
- [7] Bush R, Schneider S, Peker A et al. *Appl Phys Lett*[J], 1995, 67(11): 1544
- [8] Jörg Löffler F, Sven Bossuyt, Stephen Glade C et al. *Appl Phys Lett*[J], 2000, 77(7): 525
- [9] Gao Y L, Shen J, Sun J F et al. *Materials Letters*[J], 2003, 57(13): 1894
- [10] Kirit Lad, Mohammed Maarooof, Raval K G. *Prog Crystal Growth and Charact*[J], 2002, 45(1): 15
- [11] Jyrki Miettinen. *Calphad*[J], 2001, 25(1): 67

Microstructure Transformation during Ramp-up of Weld in Brazing Copper with Cu-P Amorphous Fillers

Yu Weiyuan, Chen Xueding, Lu Wenjiang, Wang Yanhong

(State Key Laboratory of Advanced Non-Ferrous Metal Materials, Gansu Province, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: The amorphous fillers with components $\text{Cu}_{68.5}\text{Ni}_{15.7}\text{Sn}_{9.3}\text{P}_{6.5}$ (wt%) are brazed with copper by vacuum brazing. The microstructure transformation during ramp-up are studied by means of XRD, EPMA and DSC. The results show that the crystal structures of amorphous filler are fully eutectic organizations with small and uniform grains, as a result, its joint mechanical properties are enhanced by different solidification ways.

Key word: amorphous; Cu-P filler metal; microstructure transformation; brazing

Biography: Yu Weiyuan, Associate Professor, School of Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, Tel: 0086-931-2976302, E-mail:yuwy@lut.cn