文章编号：1004-0609(2013)03-0816-06

Al/Sn 二元扩散偶相界面扩散溶解层的形成机理

马会宇，竺培显，周生刚，韩朝辉

(昆明理工大学 材料科学与工程学院，昆明 650093)

摘　要：采用层片式扩散偶制备技术制备 Al/Sn 扩散偶，在不同热压温度条件下进行热处理，利用金相显微镜、扫描电镜、能谱仪、XRD 衍射仪等研究 Al/Sn 扩散偶扩散溶解层的形貌特征与形成机理。结果表明：在 0.5 MPa 和 230 ℃烧结条件下，Sn 元素优先沿 Al 晶界扩散，然后沿其表面扩散；随着扩散时间的延长，Al 与 Sn 元素间扩散和溶解程度增大，界面区无新物相生成，最终形成由 Al 和 Sn 的离异合金组织组成的界面过渡层且呈锯齿状形态分布；Al/Sn 界面冶金结合是 Al 和 Sn 固相扩散、溶解与结晶共同作用的结果。
关键词：Al/Sn；扩散偶；界面；扩散溶解层；形成机理
中图分类号：TG406　　　　**文献标志码**：A

Forming mechanism of diffusion couple of Al/Sn interphase diffusion solution layer

MA Hui-yu, ZHU Pei-xian, ZHOU Sheng-gang, HAN Chao-hui

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The diffusion couples of Al/Sn were prepared by laminating diffusion couple technology, and then treated for different holding times. The appearance characteristics and forming mechanism of Al/Sn diffusion solution layer were investigated by the metallographic microscope, SEM, EDS and X-ray diffractometry. The results show that, under sintering conditions of 230 ℃ and 0.5 MPa, Sn element spreads along Al grain boundary preferentially, and then spreads along Al substrate. With the increase of the diffusion time, there exist strong elemental diffusion and dissolution between Sn and Al. Finally, there are no new phases formed at the interface. The interface transition layer, which is in the sawteeth shape, consists of Al and Sn divorced alloy. The formation of metallurgical bonding interface comes from the solid phase diffusion, dissolution and crystallization between Al and Sn.
Key words: Al/Sn; diffusion couple; interphase; diffusion solution layer; forming mechanism

---

Al-Sn 合金因优越的耐磨、抗冲击、高阻尼等性能而广泛应用于磨具、汽车、航空等行业[1−3]。而 Al-Sn 层状复合材料因其优异的导电性能被用作层状复合材料的添加层或活性过渡层而应用于湿法冶金用 Pb-Al 复合阳极材料[4−6]。从 Al-Sn 二元合金相图知，液态时 Al 和 Sn 能完全互溶；固态时，Sn 在 Al 中的溶解度极低(＜0.15%，质量分数)，属于在热力学方面的准非互溶体系。近年来，许多国内外学者借助磁控溅射沉积[7−8]、粉末冶金[9]和机械振动[10]等方法制备了 Al-Sn-Al 三明治结构的复合纳米薄层、粉末块体材料和 Al-Sn 层状复合材料，并研究了 Sn 在多晶 Al 表面和 Al 基体内的润湿铺展和相互扩散行为，分析表明 Sn 能改善多晶 Al 的结晶度并在 Al 表面形成润湿层。本文作者采用真空热压扩散焊接技术，研究 Al-Sn 二元扩散偶固相界面扩散溶解层的形貌特征与形成机制。以此解决在热力学上属于准非互熔 Al 和 Sn 体系中而能在动力学方面可以实现互溶的问题，为非互溶合金体系扩散行为的研究奠定理论基础。

基金项目：国家高技术研究发展计划资助项目(2009AA03Z512)；国家自然科学基金资助项目(51074082)
收稿日期：2011-05-11；**修订日期**：2012-09-29
通信作者：竺培显，教授；电话：0871-65160625；E-mail：zhu_pei_xian@163.com

1 实验

1.1 扩散偶制备与热处理

实验采用工业纯铝(99.56%，质量分数)和锡板(99.95%，质量分数)作为制备 Al/Sn 块体扩散偶的原材料。将 30 mm×30 mm×3 mm 铝板经丙酮除油、去离子水清洗、NaOH 去除氧化层、酸洗出光、再经去离子水清洗、酒精擦拭后，将新鲜轧制的 30 mm×30 mm×3 mm 锡板与经预处理的铝板叠置放入真空热压扩散炉(真空度为 1 kPa、控温精度为±1 ℃)中，在 0.5 MPa、230 ℃条件下进行不同保温时间的热处理，而从热力学角度看，Al 和 Sn 属于准非互溶体系，为了研究 Sn 在 Al 表面的铺展扩散润湿性，在本实验中选择热处理温度在 Al 和 Sn 共晶温度之上即 230 ℃，以提高 Al 和 Sn 原子的扩散活性。进行 a(230 ℃、1 h)、b(230 ℃、2 h)、c(230 ℃、4 h)、d(230 ℃、6 h)和 e(230 ℃、12 h) 5 组实验。

1.2 扩散溶解层的观察与测试

Al/Sn 块体扩散偶经不同的热压扩散焊接工艺热处理后，再经打磨、抛光，使用光学显微镜、扫描电镜观察 Al/Sn 相界面的结合状态和扩散溶解层的形貌特征，同时将 Al/Sn 相界面撕开后借助 X 射线衍射仪分析观察 Al 侧和 Sn 侧的物相成分及分布形态，结合 Al-Sn 二元合金相图分析 Al/Sn 块体扩散偶扩散溶解层的形成机理。

2 结果与分析

2.1 相界面扩散溶解层的形貌特征

在 0.5 MPa、230 ℃、保温时间 1、2、4、6、12 h 的热处理条件下，Al/Sn 块体扩散偶界面扩散溶解层的微观形貌如图 1 所示。从图 1 中可以看出，黑色区域代表 Al，浅灰色区域代表 Sn，可见，在 230 ℃保温 1 h，Al 和 Sn 两相界面处并无明显的扩散溶解层出现，几乎呈简单的机械式咬合状态；当保温时间为 4 h

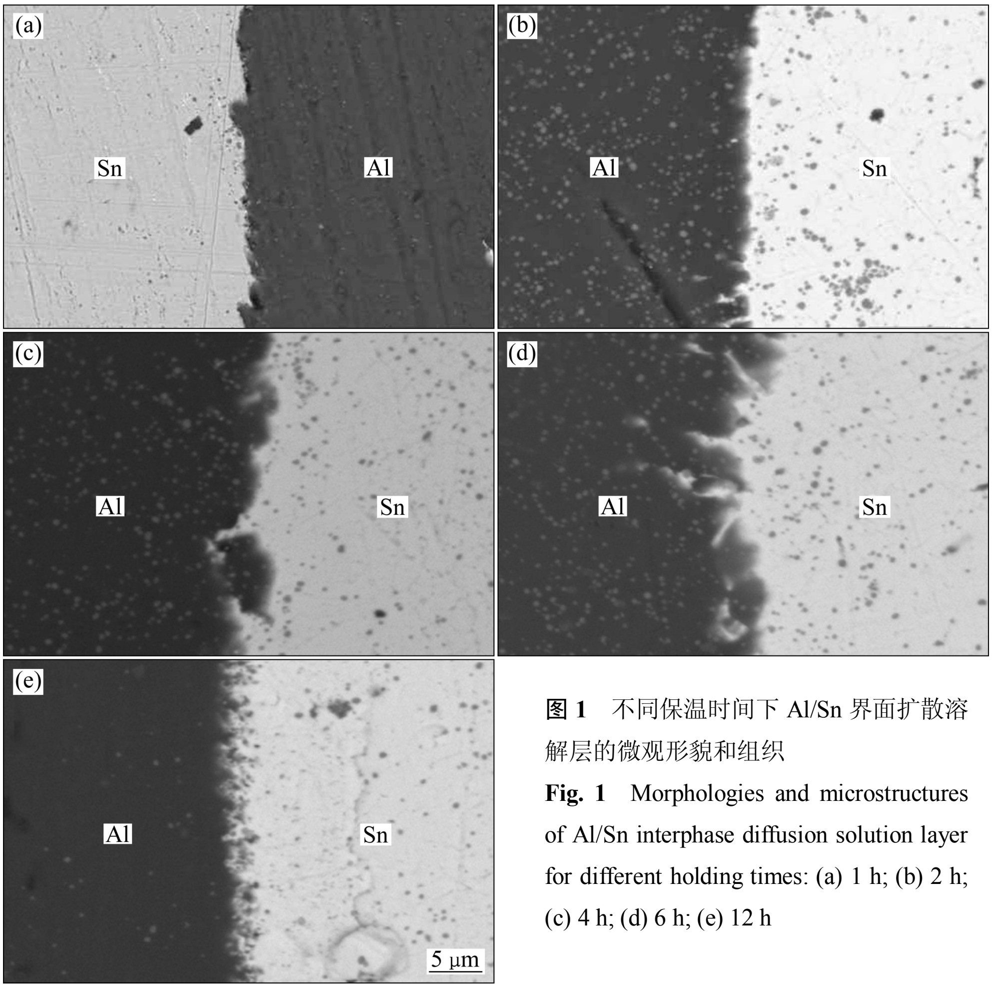

图 1 不同保温时间下 Al/Sn 界面扩散溶解层的微观形貌和组织

Fig. 1 Morphologies and microstructures of Al/Sn interphase diffusion solution layer for different holding times: (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h; (d) 6 h; (e) 12 h

时，开始出现较明显的扩散溶解区域，有锯齿状的小凸起出现，且相界面呈不规则的波浪形状；随着保温时间的延长，当保温时间达 12 h 后，Al 和 Sn 原子相互扩散充分，相界面扩散溶解层呈絮状而均匀连续分布，而在 Al 和 Sn 基体内出现的深灰色点是抛光后残留的碳化钨粉。

2.2 扩散溶解层的组织成分

为了进一步了解 Al/Sn 界面扩散溶解层的物相组织及成分，对 230 ℃保温 12 h 扩散偶相界面处扩散溶解层进行电子探针能谱线成分与点成分分析。

从线扫描图 2 和点成分分表 1 可知，界面处 Sn 和 Al 原子发生了很好的互扩散溶解反应，相界面区具有明显的扩散特征，且呈抛物线分布。可见，Al 和 Sn 实现了冶金结合。在点分析过程中发现，过渡区域的 Sn 侧基体内有少量 Al 存在，从点成分测试分析可知，界面 3 点处 Al 含量(质量分数)为 60.4%、Sn 含量(质量分数)为 39.6%，界面 2 点处 Al 含量为 6.06%、Sn 含量为 94.94%，这可能是由于锡铝共晶反应及其原子相互扩散导致在随后等温凝固过程中形成的具有絮状组织结构特征的过渡层。

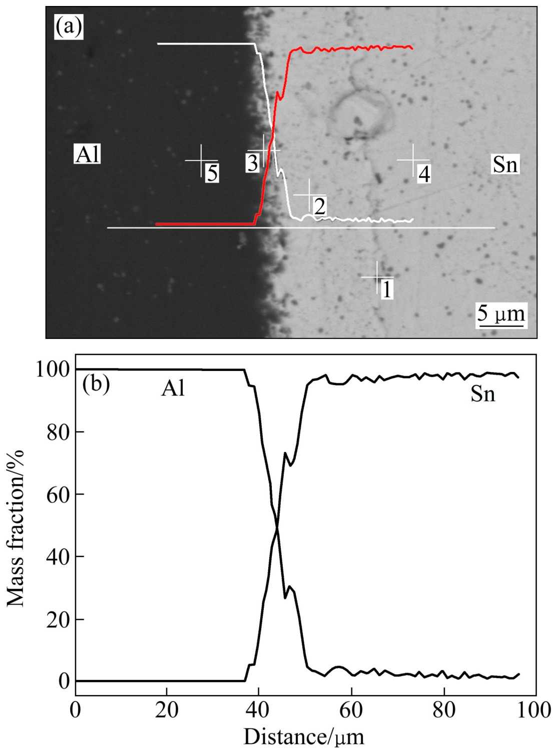

图 2 在 230 ℃和 12 h 烧结条件下扩散溶解层区域的 EDS 分析

Fig. 2 EDS microanalysis of diffusion solution layer zone at 230 ℃ for 12 h: (a) EDX results of point composition; (b) EDX results of linear composition

表 1 扩散溶解层区域的 EDS 分析

Table 1 EDS microanalysis of diffusion solution layer zone

Location on micrograph in Fig. 2(a)	*w*(Al)/%	*w*(Sn)/%
1	1.16	98.84
2	6.06	93.94
3	60.40	39.60
4	–	100
5	100	–

3 讨论

3.1 铝侧面组织形貌特征分析

为进一步揭示 Al/Sn 相界面区扩散溶解层的形成机理，利用扫描电镜的背散射二次电子对 Sn 在 Al 基体内分布形貌特征进行分析，图 3 所示为烧结 2 h 后 Sn 在 Al 侧的分布形貌。白色区域或颗粒代表 Sn 元素，灰黑色或灰色区域代表 Al 基体， 可以发现 Sn 元素在 Al 基体的分布主要存在如下两种形式：1) 大多数 Sn 沿 Al 晶界分布析出；2) 少量 Sn 以粒状分布在 Al 基体内。

可见，Sn 与 Al 接触初期并非面接触而是点接触，这主要是由于初期在 Al 表面存在着一层极薄的 Al_2O_3 氧化膜，尽管在焊接前用化学方法对 Al 基体表面氧化膜进行了处理，但是纯净 Al 表面与空气接触会使其在

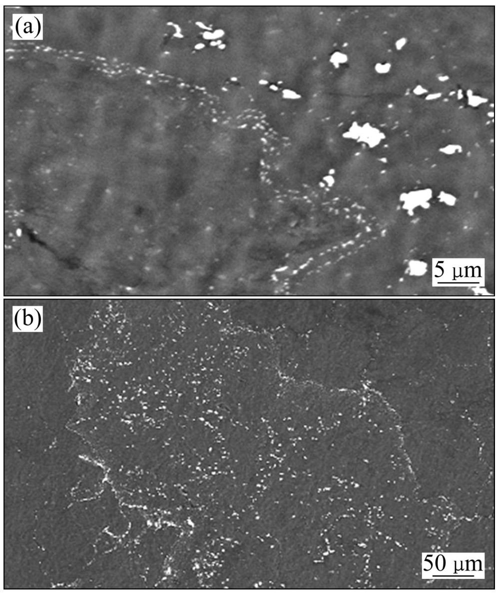

图 3 Sn 在 Al 侧的表面的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of Sn distribution on Al substrate: (a) Higher magnification; (b) Lower magnification

1×10^{-12} s 的时间内产生二次氧化，氧化膜厚度达到数纳米[11]，在随后的烧结过程中，Al/Sn 界面接触处在外力和热扰动的作用下 Al 表面氧化膜将发生破碎。在氧化膜的破碎或开裂处 Sn 优先在 Al 晶界处发生原子互扩散，当达到一定浓度后在晶界区发生共晶反应即扩散溶解，液相 Sn 会逐渐沿 Al 晶界发生溶解渗透；同时，晶内 Al 原子会以点状形式向液态 Sn 中扩散溶解[12]，但局部氧化膜的断续破裂成为 Al 与 Sn 扩散的主要阻力与障碍，在随后的凝固过程中，Sn 相在 Al 晶界区大量析出。

同时，ERDÉLYI 等[13]利用放射性示踪法研究了 Sn 元素在 Al 基体内的体积和晶界扩散行为，结果表明，体积扩散系数与温度的关系如式(1)所示：

$$D(T)=4.54\times10^{-5}\exp[-(114.5\pm1.2)/(RT)] \tag{1}$$

而 Sn 在多晶 Al 基体内的晶界扩散因子 $P=s\delta D_{\rm gb}$ (s 为杂质分离因子，δ 为晶界宽度，通常取 0.5 nm；$D_{\rm gb}$ 为晶界扩散系数)与多晶 Al 的纯度有关，当 Sn 在纯度低于 99.99%时，多晶 Al 基体内晶界的扩散因子

$$P(T)=3.0\times10^{-10}\exp[-(90.1\pm4.2)/(RT)] \tag{2}$$

根据式(1)和(2)，可以估算出在本实验热压焊接条件(230 ℃)下 Sn 原子在 Al 基体中的体积扩散系数和晶界扩散系数。

Sn 原子在 Al 基体中的体积扩散系数为 $D(T)=4.42\times10^{-17}$ m^2/s；Sn 原子在 Al 晶界中扩散系数为 $D(T)_{\rm gb}=9.66\times10^{-11}$ m^2/s。

可知，Sn 原子在 Al 晶界的扩散速度要比其在 Al 晶内的扩散速度快 10^6 倍，进一步说明了 Sn 组元优先在 Al 晶界和表面扩散，而在 Al 晶内扩散较困难。

综上分析可知，从 Al/Sn 界面扩散行为特征来看，金属 Sn 在 Al 晶界的析出与分布这一特点是由 Al 在液态 Sn 中特殊的扩散溶解热动力学特征以及 Al、Sn 之间特定的冶金作用决定的。

3.2 界面过渡区的物相分析

Al/Sn 扩散焊界面过渡区显微组织结构和元素浓度分布分析表明，Al/Sn 相界面形成了明显的过渡层。为了进一步确定界面过渡层中可能存在的相结构，采用线切割从 Al/Sn 扩散焊接头处切取试样，使用 D/MAX−3B 型 X 射线衍射仪对 Al/Sn 二元扩散偶界面过渡区相结构的组成进行测试与分析。

实验中选取具有代表性的 Al/Sn 扩散偶试样，其工艺参数如下：加热温度 230 ℃，保温时间 12 h，焊接压力 0.5 MPa。图 4 所示为实验所得到的 X 射线衍射谱。

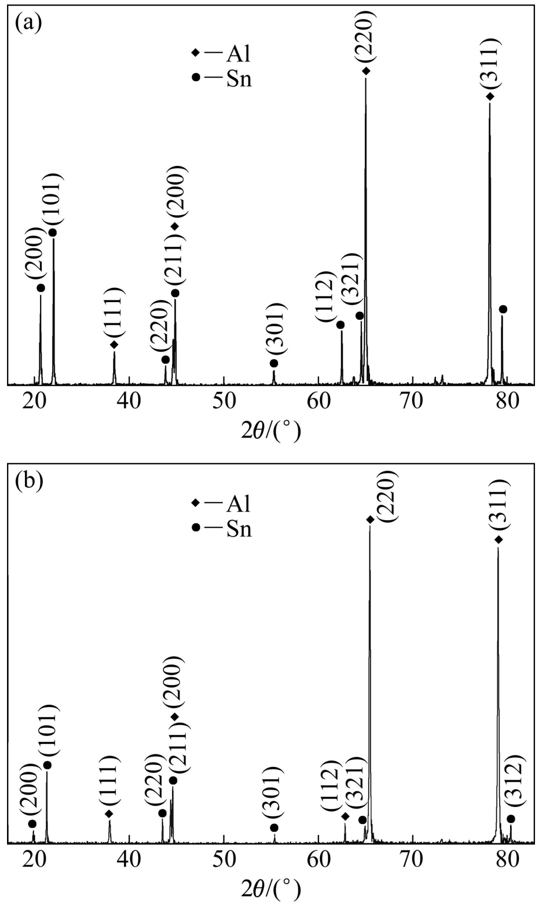

图 4 Al/Sn 扩散偶界面相结构的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns on phase structure of Al/Sn diffusion bonding interface: (a) Region near Sn substrate; (b) Region near Al substrate

X 射线衍射结果分析表明，Al 表面仅有 Sn 相和 Al 相的衍射峰，且衍射峰没有发生任何偏移，这说明仅有纯 Al 和 Sn 相存在，无固溶体或金属间化合物生成。这与 LIU 等[14]利用机械合金化法研究 Al-20%Sn 合金的物相成分测试结果相一致，即在 Al-20%Sn 合金中无 Al-Sn 超饱和固溶体生成。

结合 Al-Sn 二元相图可知，在 228.3 ℃发生共晶反应会生成少量的(α+Sn)共晶体。经上述分析可以推断，Al/Sn 扩散偶扩散溶解层的形成主要是 230 ℃在压力作用下，Al 和 Sn 原子的互扩散导致共晶反应的发生，进而生成了少量(α+Sn)共晶体，在随后等温凝固过程中，由于热力学条件的逐渐变化，Al 相和 Sn 相发生分离，最终生成了 Al、Sn 两相共存的扩散溶解合金层。可知，扩散溶解层中 Al 和 Sn 离异合金组织的生成可能是由于 Al 和 Sn 组元形成的初生过饱和固溶体 α 相失稳及 Al 和 Sn 特有的热力学性质而形成的。

3.3 Al/Sn 扩散溶解层的形成机理分析

综合 Al/Sn 扩散偶界面扩散溶解层形貌特征及界面区成分分布、Al/Sn 断面形貌特征与界面区两侧组织物相分析，可认为 Al/Sn 扩散偶界面扩散溶解层形成过程可以分为如下 3 个阶段：

1) 物理接触阶段

在扩散焊接初期，Al 基体和 Sn 层都呈固态，随着烧结温度的升高，在一定的扩散压力和接近 Sn 熔点(230 ℃)温度条件下，Al 基体和软态的 Sn 层在界面接触处产生塑性变形和蠕变变形，从而使 Al 基体局部氧化膜破裂而露出新鲜的表面与 Sn 层充分接触，进而形成多处的点接触。

2) 润湿铺展阶段

在随后的加热过程中，在力和热扰动的作用下，Al/Sn 接触达到原子级别，进而发生了原子间互扩散，由于烧结温度仅为 Al 熔点的 0.4 倍，而接近 Sn 的熔点，即 Al 原子的扩散活性较低，而 Sn 元扩散活性较高，而且元素的结合能(E)是表征原子间结合力的一个微观参量。组元的结合能越高，越难被激活，越难发生扩散迁移[15]。而 Al 的结合能(327 kJ/mol)高于 Sn 的结合能(303 kJ/mol)[16]，因而相对于 Al 原子，Sn 原子更容易挣脱其原子点阵的约束而发生扩散，因此，在相界面原子扩散初期，Al 原子基本处于钝态，Sn 原子优先开始热振动，在热扰动作用下，Sn 原子首先越过 Al/Sn 界面而发生迁移扩散，且优先在 Al 晶界和缺陷等位置发生扩散，当 Sn 原子达到一定浓度后，在 Al 晶界或晶体缺陷处发生共晶反应而形成液相，此时生成的共晶液相在界面张力的作用下将连接两母材而形成缩颈液柱，同时在反应点(晶界区、多点接触处)周围微薄液相的形成，将激活 Al 原子在共晶液相中的扩散和溶解速率，进而将 Al 表面氧化膜撕破而排开。随着扩散焊接时间的延长，共晶液相量不断增加，Sn 在 Al 表面的共晶反应铺展也不断推移，整个共晶液相也向四周不断扩展，进而实现了 Sn 在 Al 基体表面的润湿铺展。

3) 凝固阶段

在一定扩散温度和保温时间下，共晶液相层达到一定宽度，当液固界面处的 Sn 原子浓度低于固相线浓度时，开始发生凝固结晶现象，液固界面向液相中推进；当液相消失时，凝固结束，共晶液相的稳定性受温度条件的影响，而在凝固过程中发生脱溶分解以及局部界面区氧化薄膜形成，最终形成 Sn 相与 Al 相共存的锯齿状连续扩散溶解层。

4 结论

1) 在烧结温度为 230 ℃的条件下，随着扩散焊接时间的延长，Al/Sn 界面形成锯齿状的扩散溶解层，界面过渡区的组织由 Sn 相和 Al 相合金组织组成，无固溶体生成。

2) 界面区 Al/Sn 共晶反应液相优先沿 Al 晶界渗透，呈沿表面扩展的润湿铺展特征，Al/Sn 扩散溶解层的形成是 Al 和 Sn 固相扩散、溶解与结晶共同作用的结果。

REFERENCES

[1] 王双喜, 刘雪敬, 耿　林, 耿　彪. Al-Sn 预合金粉末及其在金刚石模具中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(3): 471−475.
WANG Shuang-xi, LIU Xue-jing, GENG Lin, GENG Biao. Al-Sn pre-alloyed powders and its application in diamond grinding wheel[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(3): 471−475.

[2] YUAN G C, ZHANG X M, LOU Y X, LI Z J. Tribological characteristics of new series of Al-Sn-Si alloys[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(4): 774−780.

[3] 朱　敏, 曾美琴, 欧阳柳章, 吴志方, 刘　辛. 机械合金化制备的 Al 基轴承合金的结构与性能[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2007, 35(10): 37−43.
ZHU Min, ZENG Mei-qin, OUYANG Liu-zhang, WU Zhi-fang, LIU Xin. Microstructure and wear properties of Al-based bearing alloys fabricated by mechanical alloying[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition, 2007, 35(10): 37−43.

[4] 周生刚, 张　瑾, 竺培显, 孙　勇, 黄子良. Pb-Sn-Al 复合电极的制备及其性能初步研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2009, 31(6): 600−603.
ZHOU Sheng-gang, ZHANG Jin, ZHU Pei-xian, SUN Yong, HUANG Zi-liang. Fabrication and properties of Pb-Sn-Al laminated composite electrode materials[J]. Journal of Yunnan University: Natural Science Edition, 2009, 31(6): 600−603.

[5] 竺培显, 周生刚, 孙　勇, 黄文芳, 杨秀琴, 许　健, 张　瑾. 液固包覆法制备 Al-Pb 层状复合材料及其界面研究[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 1−5.
ZHU Pei-xian, ZHOU Sheng-gang, SUN Yong, HUANG Wen-fang, YANG Xiu-qin, XU Jian, ZHANG Jin. Study on interface of Al-Pb composite prepared by liquid-solid coating method[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(4): 1−5.

[6] MA H Y, ZHU P X, ZHOU S G, XU J, HU W F, YANG H M, GUO J X, CHEN M J. Preliminary research on Pb-Sn-Al laminated composite electrode materials applied to zinc electrodeposition[J]. Advanced Materials Research, 2011, 150/151: 303−308.

[7] KLEIN K, SCHWARZ B, EISENMENGER S C, TOMASTIK C, BAMA P B, KOVACS A. The initial states of wetting and spreading of Sn on Al surfaces[J]. Vacuum, 2005, 80: 74−80.

[8] EISENMENGER S C, BANGERT H, BERGAUER A, BRENNER J. Solid-state wetting and spreading of tin (Sn) on aluminium interfaces[J]. Vacuum, 2003, 71: 253−259.

[9] LIU X, ZENG M Q, MA Y, ZHU M. Wear behavior of Al-Sn dispersoids manipulated by mechanical alloying and sintering[J]. Wear, 2008, 265: 1857−1863.

[10] 赵如龙, 孙　勇, 段永华, 鲁　俐, 殷国祥. 机械振动法制备 Al/Sn 复合材料[J]. 材料热处理学报, 2009, 30(4): 10−13.
ZHAO Ru-long, SUN Yong, DUAN Yong-hua, LU Li, YIN Guo-xiang. Al/Sn composite fabricated by mechanical vibration technology[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2009, 30(4): 10−13.

[11] JEURGENS L P H, SLOOF W G, TICHELAAR F D, MITTEMEIJER E J. Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium[J]. Thin Solid Film, 2002, 418: 89−101.

[12] SCHAFFER G B, SERCOMBE T B, LUMLEY R N. Liquid phase sintering of aluminium alloys[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 67: 85−91.

[13] ERDÉLYI G, FREITAG K, RUMMEL G, MEHRER H. Volume and grain boundary diffusion of implanted ^{113}Sn in aluminium[J]. Applied Physics A: Solids and Surfaces, 1991, 53(4): 297−302.

[14] LIU X, ZENG M Q, MA Y, ZHU M. Melting behavior and the correlation of Sn distribution on hardness in a nanostructured Al-Sn alloy[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 506: 1−7.

[15] 宋玉强, 李世春, 杜光辉. Ti/Cu 固相相界面扩散溶解层形成机制的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(7): 1188−1192.
SONG Yu-qiang, LI Shi-chun, DU Guang-hui. Forming rule of Ti/Cu interphase diffusion solution zone[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2009, 38(7): 1188−1192.

[16] GEORGE K, GABOR C, MAZIAR S Y. An absolute scale for the cohesion energy of pure metals[J]. Materials Science Forum, 2003, 414/415: 235−240.

(编辑　陈卫萍)