

稀土元素 Ce 对 Sn—Cu—Ni 无铅钎料铺展性能及焊点力学性能的影响

史益平¹, 薛松柏¹, 王俭辛¹, 顾立勇², 顾文华²

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 常熟市华银焊料有限公司, 江苏 常熟 215513)

摘 要: 研究了不同含量稀土元素 Ce 对 Sn—Cu—Ni 钎料铺展性能及其焊点力学性能及钎料显微组织的影响规律。结果表明, 随着稀土元素 Ce 含量的增加, 钎料在铜基板上的铺展面积逐渐增大, 当 Ce 元素含量达到 0.05% 时, 钎料的铺展面积达到最大。Sn—Cu—Ni 钎料中添加适量的稀土元素 Ce, 能够细化钎料组织, 从而提高焊点的力学性能。当 Ce 元素的含量为 0.05% 左右时, 焊点的力学性能达到最佳值。Ce 元素含量超过 0.05% 后, 继续增大稀土元素 Ce 的添加量, Sn—Cu—Ni 钎料的显微组织又变得粗大, 铺展性能有所降低, 焊点力学性能也随之有所下降。

关键词: Sn—Cu—Ni—Ce 钎料; 无铅钎料; 铺展性能; 力学性能; 显微组织

中图分类号: TG454 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2007)11-073-05



史益平

0 序 言

Sn—Pb 钎料以其优异的性能和低廉的成本, 在电子行业中一直是首选的钎焊材料。但 Pb 元素及其化合物属于有毒物质, 长期使用会给人类的身体健康和生活环境带来巨大的危害。随着欧盟 WEEE 和 RoHS 两个指令的正式生效, 无铅钎料作为电子产品无铅化制造的关键材料, 已引起了人们的足够重视, 研究面向 21 世纪的绿色钎焊材料以取代传统的 Sn—Pb 钎料已成为电子制造行业重要的课题之一。

已有的研究成果表明, 最有可能代替 Sn—Pb 系合金的钎料是以 Sn 元素为基体, 通过添加 Ag, Bi, Zn, Cu 和 In 等金属元素来改善性能, 特别是提高焊点可靠性的合金^[1]。Sn—Cu 系钎料由于其具有成本低、原料来源丰富、焊接性能满足多数组装工艺要求等优点, 被广泛应用于波峰焊工艺上, 是目前使用量较大的无铅钎料品种之一^[2-4]。而作为 Sn—Cu 的改进产品 Sn—Cu—Ni 钎料, 性能则更加优良。Ni 元素的添加可以细化合金的显微组织, 提高钎料的流动性, 在波峰焊时可以减少焊锡渣的形成和焊点“桥连”现象的产生, 特别是可以减轻钎料对印刷电

路板上 Cu 元素的溶蚀, 同时还可以使其润湿性能得到明显的改善。Wu 等人^[5]发现在 Sn—Cu 钎料中添加微量混合稀土 La—Ce 合金后, 其力学性能、抗蠕变性能及显微硬度均得到了较大程度的改善。但迄今为止, 关于 Sn—Cu 系钎料的性能研究主要是针对波峰焊而言, 而针对其用于再流焊工艺的研究几乎还是空白。

由于 Sn—Cu 系钎料与 Sn—Ag—Cu 系钎料的各项物理、化学性能非常接近, 而 Sn—Cu 系钎料价格更为低廉, 因此, Sn—Cu 系钎料用于再流焊比 Sn—Ag—Cu 系钎料更具有竞争力。通过在 Sn—Cu—Ni 钎料中添加微量的稀土元素 Ce, 研究了不同 Ce 元素含量对 Sn—Cu—Ni 钎料的铺展性能及其焊点力学性能的影响规律, 以期对 Sn—Cu 系钎料用于再流焊提供借鉴作用。

1 试 验

1.1 合金设计及制备

试验选用的 1~5 号钎料合金见表 1, 所用原材料为纯 Sn, Sn—Ni 中间合金, 纯 Cu 元素, Cu—Ce 中间合金。将原材料按表 1 所示的质量比例进行称取, 放入 Al₂O₃ 陶瓷坩埚中, 在 550 ℃ 的温度下熔化, 并适当搅拌, 待金属熔化后在炉中保温 60 min。

为了防止氧化,在冶炼过程中采用质量比为 1.3:1 的 KCl+LiCl 熔盐进行保护。熔炼好的钎料合金在金属模中浇注成钎料条,然后制成丝材备用。

表 1 钎料合金的成分(质量分数,%)
Table 1 Composition of solder alloys

试样编号	1	2	3	4	5
Ce 元素的添加量	0	0.030	0.050	0.070	0.100
实测 Ce 元素含量	0	0.027	0.049	0.068	0.105
基体合金	Cu 30.500; Ni 30.050; Sn 39.450				

1.2 钎料铺展性能试验

试验根据国家标准 GB/T 11364 — 1989《钎料铺展性及填缝性试验方法》来测定钎料的润湿性能。试验采用 40 mm×40 mm×0.5 mm 的紫铜片作为基板金属,钎料样品质量为 0.2 g,精度为 ±1%,用光电天平测量,并选用腐蚀性钎剂 ZnCl₂+NH₄Cl 溶液。将铺展试样及已知面积的参考物扫描入计算机,利用 AUTOCAD 的查询功能计算钎料的铺展面积。每组作 5 个试样,求其平均值。

1.3 钎焊性能试验

试验材料主要包括:(1) 32 引线数的 QFP 器件(QFP32);(2) 0805 型矩形片式电阻元件;(3) FR-4 基板,焊盘结构为 Au/Ni/Cu;(4) Sn—Cu—Ni—Ce 钎料丝,成分见表 1;(5) Rosin Free 800 型免清洗钎剂。

使用电烙铁配合 Rosin Free 800 型免清洗钎剂,将不同成分的 Sn—Cu—Ni—Ce 钎料丝预成形,置于待钎焊部位,采用 HT-990 型红外再流焊机对 QFP32 和 0805 型片式电阻这两种元器件进行钎焊试验。钎焊后,使用日本 RHESCA 公司的 STR-1000 型微焊点强度测试仪进行焊点的力学性能测试,根据中华人民共和国国家军用标准《GJB 548A-96 微电子器件试验方法和程序》方法 2011A 破坏性键合拉力试验和 2019A 芯片抗剪强度的规定,电子元器件外引线键合强度和芯片抗剪强度分别以其最大拉伸力值和最大剪切力值来替代评价^[9],故以焊点的最大拉伸力值(以下简称拉伸力)和最大剪切力值(以下简称剪切力)来作为其力学性能的评价标准,并分析焊点力学性能随钎料成分的变化规律。

1.4 钎料显微组织分析

从浇注的钎料条中取样、镶嵌,用 200~1 000 号金相砂纸打磨后,用金刚石研磨膏进行抛光,用 4% 的 HNO₃ 酒精溶液腐蚀,再利用 XJP-300 金相显微镜分析钎料的显微组织。

2 试验结果及分析

2.1 稀土元素 Ce 对钎料铺展性能的影响

图 1 显示的是添加不同含量稀土元素 Ce 对 Sn—Cu—Ni 钎料铺展面积的影响。从图 1 中可以看出,随着稀土元素 Ce 含量的增加,钎料在铜基板上的铺展面积逐渐增大,当 Ce 元素含量达到 0.05% 时,钎料的铺展面积达到最大。当稀土元素 Ce 含量继续增加至 0.1% 时,其铺展面积仍明显高于 Sn—Cu—Ni 基体合金,但相对于 Sn—Cu—Ni—0.05Ce 有所下降。

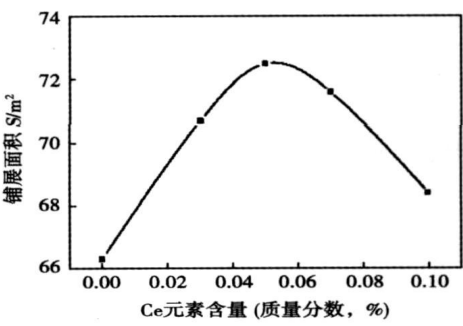


图 1 不同 Ce 元素含量时 Sn—Cu—Ni—Ce 钎料的铺展面积
Fig 1 Spreading area of Sn—Cu—Ni—Ce solders bearing different content of Ce

产生这样的结果原因有两方面:一是稀土的添加能降低合金表面张力;二是由于稀土的氧化活性,在合金表面会发生选择氧化。前者有益于改善铺展性能而后者则不利于铺展,这是因为稀土元素 Ce 是表面活性元素,液态时聚集在钎料表面呈现正吸附,降低液态钎料的表面自由能,使其表面张力减小,促进无铅钎料在铜基母材上的铺展,提高钎料的润湿性能,而由于其化学性质较活泼,添加过量将极易氧化,不利于钎料润湿性能的改善。二者竞争平衡的结果导致最佳稀土添加量的存在。在最佳添加量附近,稀土元素 Ce 在表面的正吸附趋于饱和,因而继续增加其含量将无助于合金铺展性能的进一步提高,而相反会由于其它的原因,如与基体合金元素形成化合物从而降低其有益作用。

2.2 QFP 器件焊点拉伸试验结果

采用 STR-1000 型微焊点强度测试仪来测试 QFP 焊点的拉伸力,对测得的数据进行归纳,然后取其平均值,试验结果如表 2 所示。

表 2 QFP32 器件焊点的拉伸力
Table 2 Pull forces of soldered joints of QFP

试样 编号	拉伸力 F_1/N								平均值
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	18.44	17.84	19.07	18.14	19.16	18.05	18.57	18.60	18.48
2	19.76	19.70	19.18	19.42	20.27	19.24	19.97	20.15	19.71
3	21.04	22.49	20.95	21.55	22.29	20.55	22.53	21.43	21.60
4	20.58	21.17	21.03	20.71	21.28	21.85	21.01	20.63	21.03
5	20.13	20.03	20.75	20.37	20.52	20.84	19.86	19.72	20.28

图 2 反映的是不同 Ce 元素含量的钎料对 QFP 焊点拉伸力的影响。由图 2 可以看出, 当钎料中 Ce 元素含量在 0~0.05% 之间时, 随着 Ce 元素含量的增加, 钎料焊点的拉伸力呈上升的趋势, 当 Ce 元素含量达到 0.05% 时, 焊点的拉伸力为 21.60 N, 较 Sn—Cu—Ni 钎料提高了 16.88%, 达到最高; 在 Ce 元素含量为 0.05%~0.1% 之间的范围内时, 随着 Ce 元素含量的增加, 焊点的拉伸力开始有所下降, 当 Ce 元素含量为 0.1% 时, 焊点的拉伸力降至 20.28 N, 但大小较不含 Ce 元素的 Sn—Cu—Ni 钎料的拉伸力还要略高一些。

2.3 矩形片式电阻元件焊点剪切试验结果

对于不同成分的钎料, 分别钎焊 8 个矩形片式电阻元件, 然后进行元件焊点的剪切试验, 对测得的

数据进行归纳, 取其平均值, 试验结果见表 3。

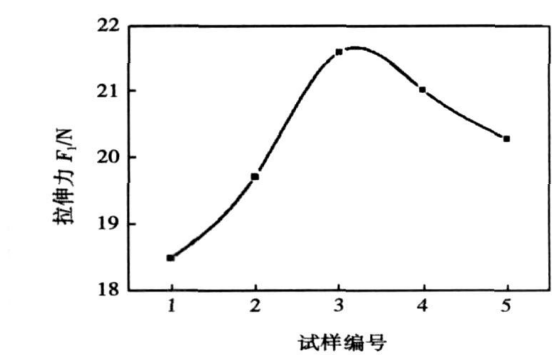


图 2 不同 Ce 元素含量对 QFP 焊点拉伸力的影响
Fig 2 Effects of different content of Ce on pull force of soldered joints of QFP

表 3 矩形片式电阻元件焊点的剪切力
Table 3 Shear forces of rectangular chip component joints

试样 编号	剪切力 F_2/N								平均值
	1	2	3	4	5	6	7	8	
1	64.13	61.87	63.27	64.63	62.68	63.55	63.99	63.20	63.40
2	65.75	66.06	65.87	64.60	65.37	65.81	66.40	64.77	65.58
3	66.12	66.65	66.05	65.25	66.48	67.28	67.34	66.66	66.48
4	65.78	64.44	66.01	65.71	65.30	65.60	65.07	65.29	65.40
5	64.40	63.04	63.93	63.63	63.41	64.22	64.96	64.31	63.99

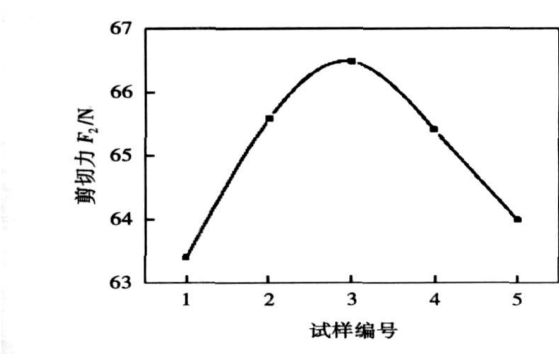
图 3 反映的是不同 Ce 元素含量的钎料对矩形片式电阻元件焊点剪切力的影响。

由图 3 可以看出, 随着 Sn—Cu—Ni 钎料中 Ce 元素含量的增加, 焊点的剪切力逐渐增加, 当 Ce 元素含量增加至 0.05% 时, 剪切力为 66.48 N, 达到最大, 较 Sn—Cu—Ni 无铅钎料提高了 4.86%; 随着 Ce 元素含量的继续增加, 剪切力开始减小, 当 Ce 元素含量达到 0.1% 时, 剪切力为 63.99 N, 其值仍高于不含 Ce 元素的 Sn—Cu—Ni 钎料。这与 QFP32 器件焊点的拉伸力试验结果的分布规律完全一致。

2.4 钎料显微组织对力学性能的影响

材料的显微组织决定材料的性能, 为了深入研

图 3 Ce 元素含量对矩形片式电阻元件焊点剪切力的影响
Fig 3 Effects of different content of Ce on shear forces of rectangular chip component joints



究稀土元素 Ce 对钎料性能的影响机理, 对不同 Ce 元素含量的 Sn—Cu—Ni—Ce 合金显微组织进行了

分析。Sn—Cu—Ni 系无铅钎料的显微组织如图 4 所示。

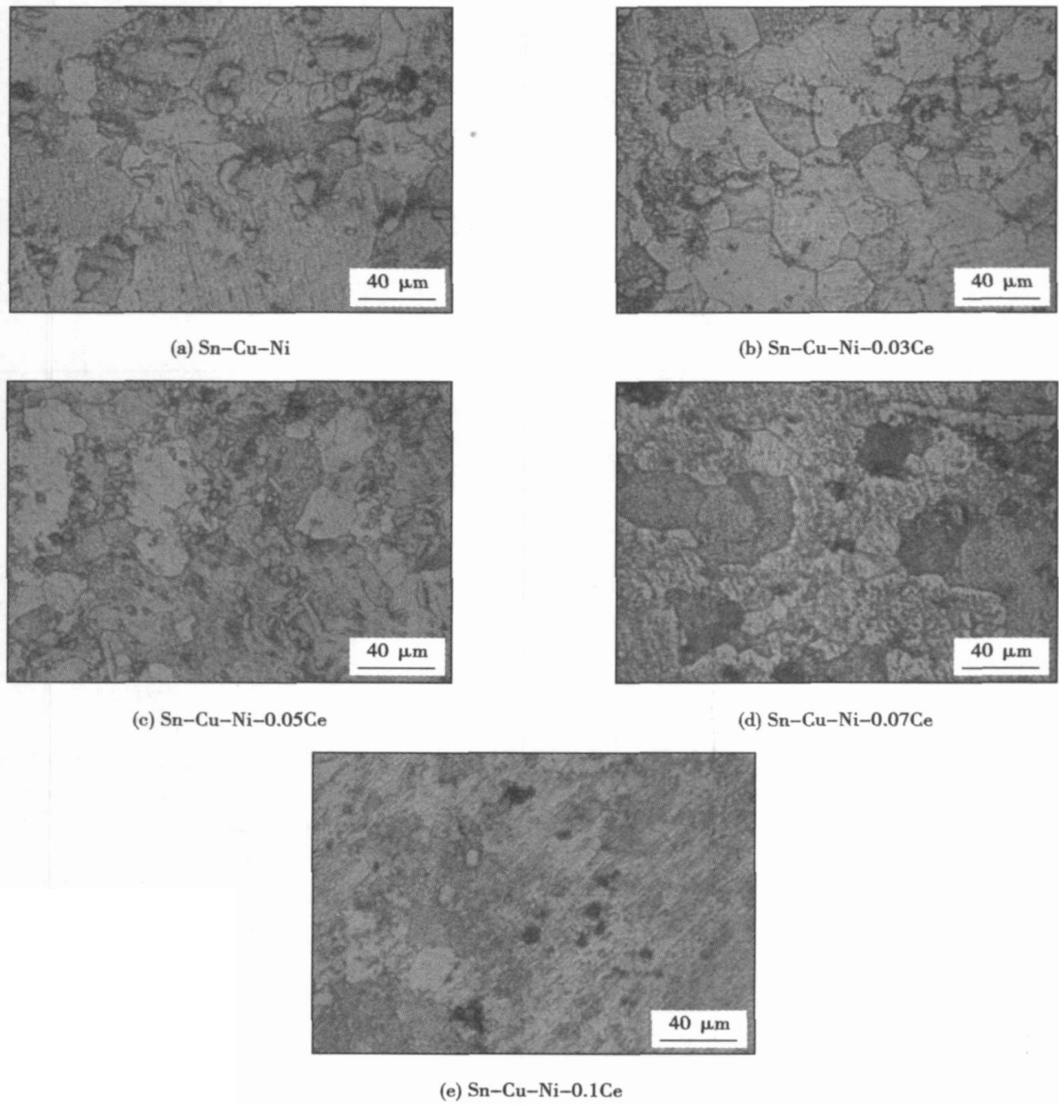


图 4 Sn—Cu—Ni—Ce 无铅钎料的显微组织
Fig 4 Microstructures of Sn-Cu-Ni-Ce solder

Sn—Cu—Ni 钎料的显微组织如图 4a 所示, 主要由 β -Sn 初晶及共晶组织构成, 其中共晶组织包含颗粒状的 Cu_6Sn_5 和 β -Sn 初晶。图 4b ~图 4e 是加入微量稀土元素 Ce 的显微组织, 随着 Ce 元素含量的增加, 钎料显微组织有所细化, 晶粒尺寸变小, 当 Ce 元素含量达到 0.05% 时, 晶粒得到最大程度的细化, 因而其力学性能比其它成分的钎料合金要高。随着 Ce 元素含量的继续增加, 显微组织有了明显的变化, 主要表现为钎料组织中晶粒的长大, 当 Ce 元素含量达到 0.1% 时, 显微组织明显粗化, 并出现黑色的稀土化合物相, 所以其力学性能下降。这说明稀土 Ce 元素的添加对钎料合金的显微组织有显著

影响。

两种元素电负性差值的大小标志了其化学亲和力的强弱, 电负性差别越大, 两元素的化学亲和力就越强, 相互反应形成稳定化合物的趋势也就越大^[7]。当在钎料合金中加入微量的稀土元素 Ce 后, 由于稀土元素是活性元素, 其电负性与 Sn 元素相差较大, 因此, Ce 元素具有很强的亲“Sn”能力^[8], 微量的 Ce 元素优先与 Sn 元素化合, 固熔进 β -Sn 晶格中, 即产生固溶强化, 这些优先析出、分布均匀的化合物能够成为进一步结晶的非均质形核中心, 使合金组织得到明显的细化, 同时一部分 Ce 原子聚集在晶界, 产生晶界强化, 也减少了钎料中 Cu_6Sn_5 金属间化合

物的数量, 改善了合金的组织分布。而根据霍尔—佩奇(Hall - Petch)关系式^[9], 当晶粒尺寸减小时, 晶粒的表面积与体积之比增加, 从而使表面张力和周围晶粒的作用力增加, 表面张力使晶粒表面层附近的晶格发生歪扭, 周围晶粒的相互作用也引起晶粒表面层晶格的歪扭。由于这些表面力的影响, 使接近晶粒界面处产生了阻碍晶体变形的难变形区。晶粒越细, 则相应的难变形区越大, 要使其产生滑移, 需加较多的力, 即变形抗力增加。变形抗力的增加意味着强度的增加, 也就意味着钎料的力学性能得到提高。

3 结 论

- (1) 随着稀土元素 Ce 含量增加, 钎料在铜基板上的铺展面积逐渐增大, 当 Ce 元素含量达到 0.05% 时, 钎料的铺展面积达到最大。当稀土元素 Ce 含量继续增加至 0.1% 时, 其铺展面积仍明显高于 Sn—Cu—Ni 基体合金, 但相对于 Sn—Cu—Ni—0.05Ce 有所下降。
- (2) Sn—Cu—Ni 无铅钎料中添加稀土元素 Ce 能显著改善焊点的力学性能, 随着 Sn—Cu—Ni 钎料中 Ce 元素含量的增加, 焊点的力学性能逐渐提高, 当 Ce 元素的含量为 0.05% 时, 焊点的力学性能最佳。
- (3) Sn—Cu—Ni 钎料中添加微量的稀土元素 Ce, 能够细化钎料合金组织, 但 Ce 元素含量超过 0.05% 后, 继续增大稀土元素 Ce 的添加量, 稀土元素的聚集和稀土相的析出减少了合金中的稀土含

量, 致使晶粒长大, 组织又重新变得粗大。

参考文献:

- [1] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Material Science and Engineering, R, 2000, 27(5): 95—141.
- [2] Pang J H L, Xiong B S, Low T H. Low cycle fatigue study of lead free 99.3Sn—0.7Cu solder alloy[J]. International Journal of Fatigue, 2004, 26(5): 865—872.
- [3] Yoon J W, Lee Y H, Kim D G, *et al.* Intermetallic compound layer growth at the interface between Sn—Cu—Ni solder and Cu substrate [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 381(1—2): 151—157.
- [4] Islam M N, Chan Y C. Interfacial reactions of Sn—Cu solder with Ni/Au surface finish on Cu pad during reflow and aging in ball grid array package[J]. Materials Science and Engineering B, 2005, 117(3): 246—253.
- [5] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T, *et al.* Microstructure and mechanical properties of new lead-free Sn—Cu—RE solder alloy[J]. Journal of Electronic Materials, 2002, 31(9): 928—932.
- [6] GJB 548A—96, 微电子器件试验方法和程序[S]. 北京: 国防工业出版社, 1996.
- [7] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 3 版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [8] 薛松柏, 陈 燕, 吕晓春. Sn—Ce—Me 无铅钎料合金活度相互作用系数的计算及应用[J]. 焊接学报, 2005, 26(4): 45—47.
- [9] 陈存中. 有色金属熔炼与铸造[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1987.

作者简介: 史益平, 男, 1983 年出生, 硕士研究生。主要从事无铅焊接材料及微电子焊接技术研究。发表论文 1 篇。
Email: shiyipingde@163.com

welding was smaller than that of weld for MAG welding, and the strength of hybrid welded joint was higher than that of MAG welded joint, and hybrid welded joint rupture was ductile rupture.

Key words: low-power pulsed YAG laser; laser-arc hybrid welding; arc attraction and contraction; microstructure; ductile rupture

Effects of Ce on spreadability of Sn—Cu—Ni lead-free solder and mechanical properties of soldered joints SHI Yiping¹, XUE Songhai¹, WANG Jianxin¹, GU Liyong², GU Wenhua² (1. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Changshu Huayin Filler Metals Co. Ltd., Changshu 215513, Jiangsu, China). p73—77

Abstract: Effects of rare earth Ce on spreadability of Sn—Cu—Ni solder on copper, mechanical properties of soldered joints and the microstructure of Sn—Cu—Ni—Ce solder were investigated respectively. The results indicate that with the increase of the content of Ce added to the Sn—Cu—Ni solder, the spreading area of Sn—Cu—Ni—Ce solder on copper was enlarged. When the content of Ce is about 0.05%, the spreading area is the largest and the microstructure of Sn—Cu—Ni solder is fine and uniform, and the mechanical properties of soldered joints are improved observably. Experimental results also show when the content of Ce is over 0.05%, the grains of the solder gradually become coarse, the spreadability of the solder descend, and the mechanical properties of soldered joints deteriorate as well.

Key words: Sn—Cu—Ni—Ce solder; lead-free solder; spreadability; mechanical properties; microstructure

Influence of ultrasonic peening treatment to gray cast iron welding cold crack YAN keng, NIE jie, YU huaidong, XU lv (Provincial key Lab of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China). p78—80, 84

Abstract: To study the influence of ultrasonic peening treatment to welding cold crack, the tests were conducted on the specimens made of gray cast iron. Research focused on restraint stress and quenched structure of the three main reasons to induce the welding cold crack. Test method of cold crack was slit type cracking test. The test results show that by peening the whole weld, on the one hand, the ultrasonic peening treatment can reduce the residual stress at the most degree. That is the residual stress R_1 are—53 and—57 MPa, R_2 are—37 and—80 MPa on the two specimens weld. On the other hand, the ultrasonic peening treatment can accelerate to form the nodular graphite cast iron and eliminate white cast iron, and the weld is made of nodular graphite cast iron after ultrasonic peening treatment. The reasonable ultrasonic peening treatment can absolutely avoid welding cold crack by reduce the residual stress and quenched structure.

Key words: ultrasonic implement treatment; residual stress; welding cold cracking

High-frequency pulse modulated variable polarity welding power and its arc pressure QIU Ling, FAN Chenglei, LIN Sanbao,

YANG Chunli (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China). p81—84

Abstract: A novel variable polarity welding power with high-frequency pulse modulation is designed by means of superimposed circuit, which can produce arc characteristics of high-frequency pulse welding in variable polarity welding process. Based on mathematic model of arc pressure and process experiment, the high-frequency pulsed current can increase arc pressure in a large scale. In the same root-mean-square welding current, the arc pressure with high-frequency (5 kHz) pulsed current increase to 2 times of the normal tungsten inert-gas welding arc, and it helpful for increasing of arc stiffness and energy density. It also provides theoretical proof for further researches on the high-frequency pulse modulated variable polarity welding.

Key words: variable polarity welding; high-frequency pulse current welding; arc characteristics; arc pressure

Numerical simulation of creep behavior of SnAgCu-CNT lap shear solder under thermal cycles HAN Yongdian¹, JING Hongyang¹, XU Liyong¹, WEI Jun², WANG Zhongxing³ (1. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Singapore Institute of Manufacturing Technology, 71 Nanyang Drive 638075, Singapore; 3. Bulter (Tianjin), inc. Tianjin 300457, China). p85—88, 92

Abstract: Distribution of creep strain and stress of SnAgCu-CNT lap shear solder was studied under conditions of 125—40 °C by means of finite element method (FEM). The results show that obvious shearing deformation is found on the lap solder after 4 thermal cycles, then is the visible displacement on the upper and lower surfaces. Maximum equivalent creep strain lies in the middle of length orientation of solder-pad surfaces, while minimum strain lies in the center of solder. FEM results coincide well with experiment results. The curve of equivalent creep strain and stress versus time in the node of maximum equivalent creep strain exhibit apparent periodicity and build-up effect.

Key words: finite element method; SnAgCu-CNT; lap solder; equivalent creep strain

Igniting pattern of plasma-MIG welding Li Deyuan, Zhang Yishun, Dong Xiaoqiang (School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China). p89—92

Abstract: In order to analyze the arc igniting course of the plasma-MIG (metal inert-gas) dual-arc welding, Paschen law was introduced to calculate the breakdown voltage on the different arc igniting paths. The effect of disruptive distance and temperature on the arc ignition was studied. The pattern that the plasma arc ignites by means of the breakdown path provided by the MIG arc was proved. It has been shown that the temperature and type of the shield gas must be taken into account when the lowest breakdown voltage on different igniting path was compared. Paschen law is suitable for analyzing the effect of these parameters, and can be used to predict the igniting path of the second arc. The method can also be used to other