

时效对 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 焊点组织与性能的影响

马超力¹, 薛松柏¹, 李 阳¹, 徐翌伟¹, 蒋俊懿²

(1. 南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 南京 210016; 2. 金华市双环钎焊材料有限公司, 金华 321000)

摘 要: 采用 Sn-Cu-Ni-xPr 无铅钎料对片式电阻进行钎焊试验, 并且利用加速老化试验模拟片式电阻中焊点的服役环境, 研究了时效过程中 Sn-Cu-Ni-xPr 焊点界面化合物层的厚度以及焊点抗剪强度的变化。结果表明, 随着时效的进行, 片式电阻 Sn-Cu-Ni-xPr 焊点的厚度不断增加, 抗剪强度不断下降。与此同时, 添加微量稀土元素 Pr 可有效提高 Sn-Cu-Ni-xPr 焊点的力学性能, 当 Pr 元素含量为 0.05% 时, 焊点力学性能优良, 且在长时间的时效条件下仍然优于其它焊点。

关键词: 无铅钎料; 时效; 界面厚度; 力学性能

中图分类号: TG425.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2014)03-0085-04

0 序 言

随着电子信息产业的迅猛发展, 越来越多的电子产品为人们使用, 但是随之而来的问题是: 在电子产品封装中应用的含铅等重金属元素的钎料会带来非常严重的环境污染, 因此欧盟颁布了并已经于 2006 年 7 月 1 日开始实施的 WEEE 和 RoHS 指令^[1], 禁止电子电器产品中使用含镉、铅等有毒有害物质。中国信息产业部等七部委发布的“39 号部令”也于 2007 年 3 月 1 日开始实施, 其内容与 RoHS 指令基本相同。随着禁铅法令的实施, 研制性能优良的无铅钎料来替代传统的 Sn-Pb 钎料的研究越来越受到人们的重视。

目前研究的无铅钎料主要集中于以 Sn-Ag-Cu, Sn-Cu 系列为代表的无铅钎料, 在这几种钎料中 Sn-Cu 系钎料因为具有成本低、焊接性能满足多数组装工艺要求等优点, 已被广泛应用于电子产品的制造中, 尤其是消费类电子产品的制造中, 是目前使用量较大的无铅钎料品种之一^[2]。而作为 Sn-Cu 钎料的改进产品 Sn-Cu-Ni 钎料, 优点则更加突出, Ni 元素的添加可有效提高钎料流动性, 减少焊点“桥连”现象的产生, 特别是减轻钎料对印刷电路板上铜的溶蚀^[3]。

近年来, 稀土元素在无铅钎料中的应用已经得到国内外越来越多研究者的关注。通过向钎料中加

入稀土元素能够改善钎料的性能, 王俭辛等人^[4]通过向钎料中添加稀土元素 Ce 发现钎料表面的光亮程度增加, 钎料在铜基板上的铺展面积也逐渐增大。罗家栋等人^[5]发现, 无铅钎料中 Pr 元素的加入可以对焊点起到第二相强化和细晶强化的作用, 减少钎料基体、金属间化合物(IMC) 层与铜基板三者之间的模量和硬度上的差异, 提高焊点的机械可靠性。文中以片式电阻上的不同 Pr 元素含量的 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 焊点为试验对象, 进一步研究在不同时效时间下焊点的力学性能与组织的变化, 以期改善焊点可靠性提供借鉴作用。

1 试验方法

1.1 钎料合金设计及制备

试验选择 Sn-Cu-Ni 钎料为初始合金, 基体合金成分为 Cu0.70, Ni0.05, Sn 余量, 添加的 Pr 元素含量如表 1 所示。钎料制备时选取纯度为 99.5% 的 Pr 元素颗粒作为添加元素, 将各元素按照设计合金中的成分配比进行配制、冶炼和浇铸, 具体制备过程根

表 1 钎料合金的成分(质量分数, %)

Table 1 Compositions of solder alloys

编号	Pr 元素含量	实测 Pr 元素含量
1	0	0
2	0.025	0.025
3	0.050	0.048
4	0.075	0.074
5	0.100	0.098
6	0.150	0.150

收稿日期: 2013-07-08

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目; 南京航空航天大学研究生创新基地(实验室)开放基金资助项目(kfj120122); 大学生创新基金资助项目(011231)

据已有的文献[5]制定. 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.

1.2 片式电阻的时效试验

使用电烙铁配合免清洗剂, 利用已经制备好的 Sn-Cu-Ni- x Pr 无铅钎料焊丝焊接 0805 型陶瓷片式电阻, 该片式电阻的尺寸为 $2\text{ mm} \times 1.2\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$, 焊接基板使用 PCB 基板, 焊盘结构为 Au/Ni/Cu. 钎焊试验完成后对片式电阻焊点进行时效试验. 根据美国电子电路和电子互联行业协会标准 IPC-SM-785 《Guidelines for Accelerated Reliability Testing of Surface Mount Solder Attachments》^[6-8] 制定时效试验的参数, 试验选择的恒温时效温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时效时间分别为 200, 400, 600, 800, 1 000 和 1 200 h. 综合钎料的性能, 选取三种最为典型的钎料 Sn-Cu-Ni- x Pr ($x = 0, 0.05, 0.15$) 作为研究重点, 研究 Pr 元素的添加对焊点时效过程中金属间化合物生长的影响规律.

1.3 片式电阻的剪切试验

时效试验完成之后, 对片式电阻焊点进行剪切试验, 并进行多次试验取平均值. 试验按照日本工业标准 JIS Z 3198 《无铅钎料试验方法第七部分: 片式元件焊点的剪切试验方法》的规定, 采用日本 RHESCA 公司的 STR-1000 型微焊点强度测试仪测试电阻的剪切力. 以焊点的最大剪切力值(以下简称剪切力)来表征片式电阻焊点的力学性能, 这已为业内诸多研究者所采纳^[9,10].

2 试验结果与分析

2.1 Sn-Cu-Ni- x Pr/Cu 焊点界面化合物形貌

在钎焊的过程中, 钎料与母材之间形成的适当厚度的焊点界面化合物有助于实现钎料与基板间牢固可靠的冶金连接, 但是焊点界面化合物属于一种硬脆相, 焊点界面化合物的过度生长必然会对焊点的机械可靠性造成一定的不利影响. 不同成分的钎料焊点在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效不同时间后焊点界面金属间化合物的形貌如图 1、图 2 所示.

利用图像处理软件 Image-Pro Plus 可以测得钎料焊点界面化合物的厚度, 试验所测得的 Sn-Cu-Ni/Cu, Sn-Cu-Ni-0.05Pr/Cu 和 Sn-Cu-Ni-0.15Pr/Cu 三种钎料焊点的界面化合物厚度随时效时间的变化趋势如图 3 所示.

由图 3 可以知道, 随着时效时间的增长, Sn-Cu-Ni- x Pr/Cu ($x = 0, 0.05, 0.15$) 三种成分的无铅钎料焊点界面化合物厚度均有一定程度的增大, 但是增长速度却存在一些差异. 时效之前钎料焊点界面化

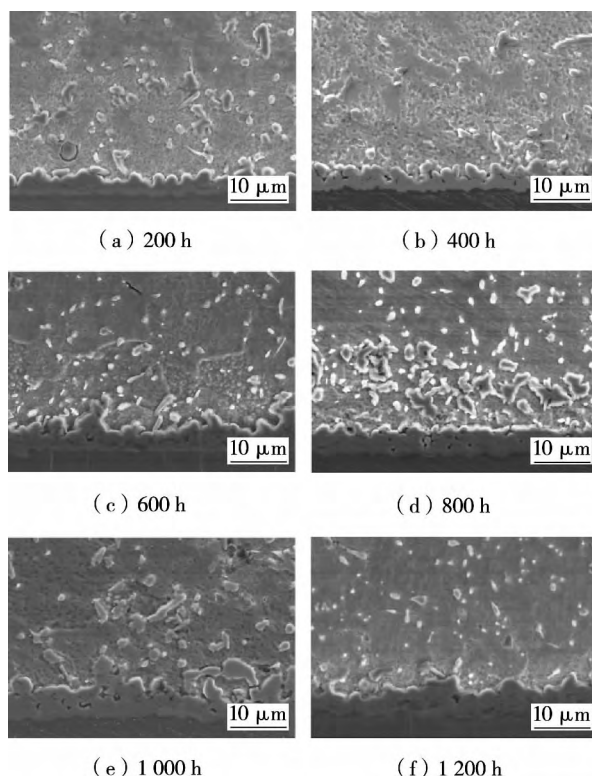


图 1 Sn-Cu-Ni/Cu 焊点时效不同时间后界面显微组织
Fig. 1 Intermetallic compounds of Sn-Cu-Ni/Cu soldering joints during thermal aging

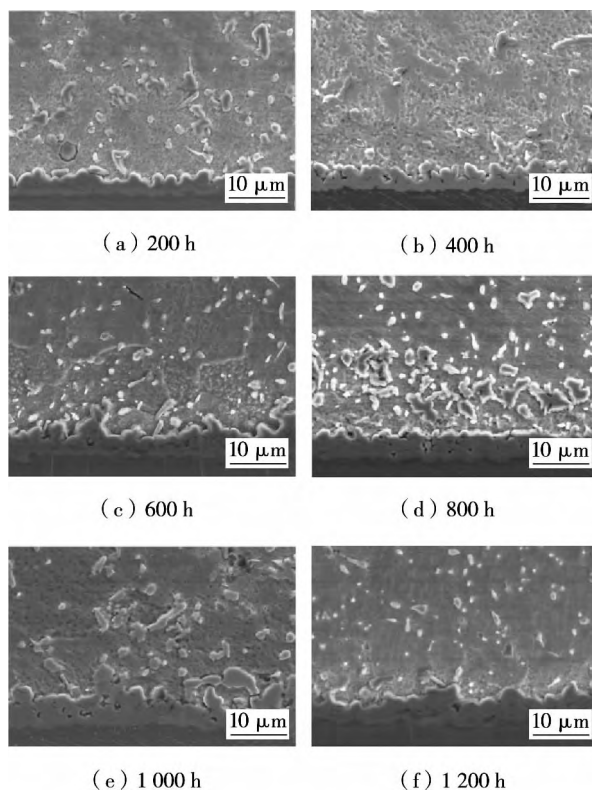


图 2 Sn-Cu-Ni-0.05Pr/Cu 焊点时效不同时间后界面显微组织
Fig. 2 Intermetallic compounds of Sn-Cu-Ni-0.05Pr/Cu soldering joints during thermal aging

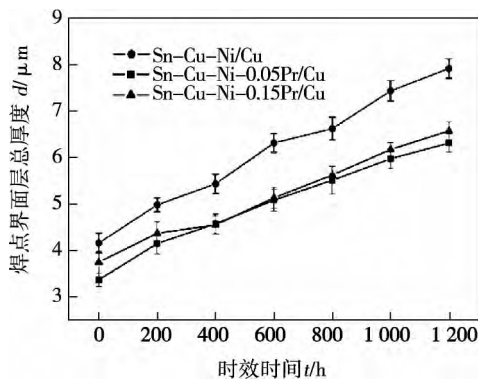


图3 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 焊点界面化合物厚度随时效时间的变化

Fig. 3 Thickness of interface between Sn-Cu-Ni-xPr solder and Cu substrate

化合物的厚度为 4.16, 3.37, 3.75 μm , 经过 1 200 h 的等温时效之后, Sn-Cu-Ni/Cu, Sn-Cu-Ni-0.05Pr/Cu 和 Sn-Cu-Ni-0.15Pr/Cu 三种钎料焊点的界面化合物厚度分别为 7.91, 6.31, 6.57 μm , 分别提高了 0.9, 0.87, 0.75 倍左右, 可见稀土元素 Pr 的添加对于钎料焊点金属间化合物的厚度的增加起到了一定的抑制作用。但从图 3 所示的三种钎料焊点界面化合物厚度的增长趋势可以看出, SnCuNi-0.05Pr/Cu 焊点的界面化合物的增长速度要略小于 SnCuNi/Cu 钎料焊点。

在钎焊的过程中, 钎料受热熔化会与铜基板发生反应, 冷却后在钎料和铜基板之间形成了金属间化合物层。在恒温时效的过程中, 在钎料 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 基板组成的体系中, 钎料中的 Sn, Cu, Ni 原子和基板中的 Cu 原子会继续在钎料与铜基板之间相互扩散, 在焊点界面处反应生成 $(\text{Cu}, \text{Ni})_6\text{Sn}_5$ 金属间化合物层。根据反应扩散动力学及相关文献, 在恒温时效过程中, 焊点界面化合物的总厚度与时效时间 t 满足以下关系^[11], 即

$$d_t - d_0 = At^n \quad (1)$$

式中; d_0 表示钎焊结束后界面化合物刚形成时的厚度; d_t 为焊点界面化合物在时效时间为 t 时的厚度; t 为时效时间; A 为常数; n 为时间系数。

式(1)中的时间系数 n 值的大小在某种程度上反应了时效时间对焊点界面化合物厚度增长的影响, n 值越小则表示界面化合物的生长受到时效时间的影响程度越小, 即随着时效时间的增长, 焊点界面化合物的厚度增速越慢, 增幅越小。若要求得 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 无铅钎料焊点界面化合物在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下的常数 A 以及时间系数 n , 需要首先对式(1)两边同时取自然对数, 得到

$$\ln(d_t - d_0) = \ln A + n \ln t \quad (2)$$

根据试验中测得的不同时效时间条件下焊点界面化合物的厚度值, 分别以 $\ln t$ 和 $\ln(d_t - d_0)$ 为横、纵坐标作图, 进行线性回归分析, 拟合之后的直线的斜率即为时间系数 n , 截距即为 $\ln A$ 。对数据进行拟合之后得到的结果如图 4 所示。

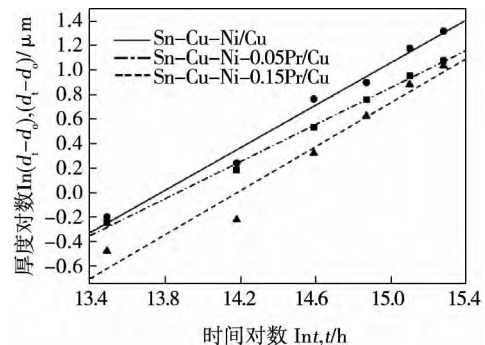


图4 拟合后曲线

Fig. 4 Curve after fitting

根据图 4 可以得出 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu ($x = 0, 0.05, 0.15$) 钎料焊点材料所对应的时间系数 n 和常数 A 值, 结果如表 2 所示。

表2 Sn-Cu-Ni-xPr/Cu 焊点的常数 A 与时间系数 n Table 2 A and n of Sn-Cu-Ni-xPr/Cu

钎料焊点	常数 $A/10^{-6}$	时间系数 n
Sn-Cu-Ni/Cu	6.30	0.87
Sn-Cu-Ni-0.05Pr/Cu	27.00	0.76
Sn-Cu-Ni-0.15Pr/Cu	2.93	0.90

由表 2 的数据可知, Sn-Cu-Ni-0.05Pr/Cu 焊点的时间系数 n 值最小, 说明在恒温时效试验中, Sn-Cu-Ni-0.05Pr/Cu 无铅钎料焊点界面化合物的生长速度受到时间的影响最小, 相比于其它两种无铅钎料 0.05% 的 Pr 元素的添加在某种程度上更能有效的抑制界面化合物在恒温时效过程中的过度生长, 同时保障了焊点的机械可靠性。

2.2 Sn-Cu-Ni-xPr 焊点力学性能

时效试验是评估焊点可靠性的一个重要手段, 图 5 为不同时效时间焊点的剪切力测试结果, 由图 5 可知, 在恒温时效的过程中, Sn-Cu-Ni-xPr ($x = 0, 0.05, 0.15$) 焊点的剪切力随着时效时间的增加而逐渐减小, 焊点力学性能下降是因为在恒温时效的过程中, 焊点内界面金属间化合物层的厚度不断增长, 过量的金属间化合物造成了焊点内各部分的线膨胀系数的失配使得焊点内部产生剪切力, 导致了焊点的力学性能逐渐减弱。

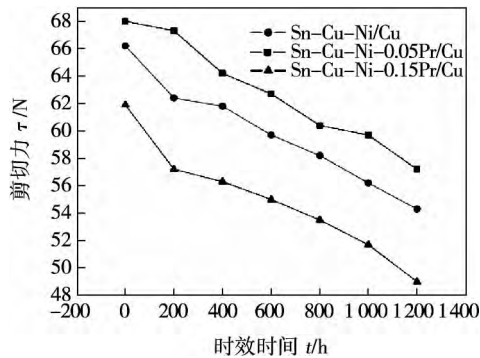


图 5 不同时效时间焊点的剪切力

Fig. 5 Shear forces of Sn-Cu-Ni- α Pr/Cu joints

分析结果发现, 剪切力虽然减小但是 Pr 元素的加入使得不同成分焊点剪切力的减小速度及趋势有所差异. 在整个恒温时效过程中, 适量 Pr 元素的添加可以改善钎料焊点的力学性能, 从减小幅度上看, Sn-Cu-Ni- α Pr ($\alpha = 0, 0.05, 0.15$) 三者焊点的剪切力在时效 1200 h 后分别减小了 17.91%、16.03% 和 19.5%, 可以看出 0.05% Pr 元素的添加有利于焊点力学性能的保持, 但是当 Pr 元素的含量过高时, 由于焊点界面附近的 IMC 颗粒和 Sn-Pr 化合物出现了严重的合并粗化现象, 同时焊点内部分的 Sn-Pr 相发生了氧化, 过多的这种大块状的硬脆相恶化了焊点的力学性能, 使得焊点的剪切力下降.

3 结 论

(1) 钎料焊点恒温时效的过程中, Sn-Cu-Ni- α Pr 焊点界面化合物随着时效时间的增长逐渐变厚, 并且其厚度增长与时效时间 t 的时间系数分别为 0.87、0.76、0.90; 0.05% 的 Pr 元素的添加使得时效对焊点界面化合物厚度的增长影响最小, 有利于实际工作环境下焊点力学性能的保持.

(2) 在恒温时效的过程中, 不断增厚的焊点内界面金属间化合物层导致了焊点内各部分的线膨胀系数的失配使得焊点内部产生剪切力, 焊点的力学性能逐渐减弱. 添加微量稀土元素 Pr 可在一定程度上改善时效过程中 Sn-Cu-Ni- α Pr 焊点的力学性能.

参考文献:

[1] 薛松柏, 陈 燕, 吕晓春. SnAgCu-Ce 无铅钎料合金体系的

热力学计算及预测[J]. 焊接学报, 2005, 26(5): 45-47.

Xue Songbai, Chen Yan, Lü Xiaochun. Thermodynamic calculation and evaluation for SnAgCu-Ce lead-free solder alloy system [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2005, 26(5): 45-47.

- [2] Wang C H, Chen S W. Sn-0.7wt.% Cu/Ni interfacial reactions at 250 °C [J]. Acta Materialia, 2006, 54(1): 247-253.
- [3] Nishikawa H, Piao J Y, Takemoto T. Microstructure of interface between Sn-Cu solder with Ni and Cu plate [J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2006, 70(5): 427-433.
- [4] 王俭辛, 薛松柏, 韩宗杰, 等. 稀土 Ce 对 Sn-Cu-Ni 钎料物理性能和铺展性能的影响[J]. 电焊机, 2008(9): 42-45.
Wang Jianxin, Xue Songbai, Han Zongjie, et al. Effects of Ce on physical properties and spread ability of Sn-Cu-Ni solder [J]. Electric Welding Machine, 2008(9): 42-45.
- [5] 罗家栋, 薛松柏, 杨晶秋, 等. SnCuNi- α Pr/Cu 界面组织和性能分析[J]. 焊接学报, 2012, 33(5): 49-52.
Luo Jiadong, Xue Songbai, Yang Jingqiu. Interfacial microstructure and properties of SnCuNi- α Pr/Cu solder join [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(5): 49-52.
- [6] 王俭辛. 稀土 Ce 对 Sn-Ag-Cu 和 Sn-Cu-Ni 钎料性能及焊点可靠性影响的研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2009.
- [7] Qi Y, Lam R, Ghorbani H R, et al. Temperature profile effects in accelerated thermal cycling of SnPb and Pb-free solders joints [J]. Microelectronics Reliability, 2006, 46(2-4): 574-588.
- [8] 美国电子电路和电子互联行业协会. IPC-SM-785, Guidelines for accelerated reliability testing of surface Mount solder attachments [S]. Illinois, 1992.
- [9] Teo J W R, Sun Y F. Spalling behavior of intermetallic compounds in Pb-free sold joints subjected to temperature cycling loading [J]. Acta Materialia, 2008, 56(2): 242-249.
- [10] 皋利利, 薛松柏, 许 辉. SnAgCu- α Pr 钎料组织及性能[J]. 焊接学报, 2012, 33(1): 69-72.
Gao Lili, Xue Songbai, Xu Hui. Microstructure and properties of SnAgCu- α Pr solder [J]. Transactions of the China Welding Institution, 2012, 33(1): 69-72.
- [11] Yoon J W, Lee Y H, Kim D G, et al. Intermetallic compound layer growth at the interface between SnCuNi solder and Cu substrate [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 381(1/2): 151-157.

作者简介: 马超力, 男, 1989 年出生, 博士研究生. 主要从事无铅焊接材料及微电子焊接技术研究. Email: machaoli006@163.com

通讯作者: 薛松柏, 男, 博士, 教授, 博士研究生导师. Email: xuesb@nuaa.edu.cn

feed-forward compensator; feed-forward composite control of double closed-loop

Microstructure and wear behavior of Fe-based coating prepared by plasma transferred arc-welding YAO Haihua¹, ZHOU Zheng¹, HE Dingyong¹, ZHAO Qiuying², LI Ran¹ (1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Postdoctoral Research Station of Mechanical Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). pp 76 – 80

Abstract: A new Fe-based alloy powder was designed to prepare coatings by plasma transferred arc-welding (PTAW) process on AISI304L stainless steel substrate. The microstructure and wear behavior of the relative coating were detected by XRD, SEM and a rubber wheel abrasive testing machine respectively, in comparison with that of the traditional NiCrBSi and NiCrBSi + 25% WC coatings. The results show that the matrix of Fe-based coating consists of Fe-Cr solid solution and γ -Fe phase, surrounded by numerous dispersed Mo-rich borides and $M_{23}(B,C)_6$ hard phases, which contribute to support and strengthen the coating organization. The Fe-based coating exhibits high average hardness of 64.2 HRC, and excellent wear resistance which is better of that of the NiCrBSi + 25% WC coating and exceeds 8 times of that of the NiCrBSi coating.

Key words: plasma transferred arc-welding; Fe-based coating; microstructure; wear behavior

Effect of oxygen content on wettability and mechanical property of brazing seam for silver based powdered brazing filler metal ZHANG Guanxing¹, LONG Weimin¹, PAN Jianjun¹, LI Hao² (1. State Key Laboratory of Advanced Brazing Filler Metals and Technology, Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450001, China; 2. School of Materials Science & Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China). pp 81 – 84

Abstract: The properties of silver brazing filler metal with different oxygen content were studied by optical microscope, scanning electron microscopy and other analytical tools. The results of the experiment indicate that with the increase of oxygen content, the melting point of the solder alloy rises, which is 56 °C higher than that is casted when oxygen content is 0.6047%. With increase of the oxygen content, the surface layer of the brazing filler metal was covered with much oxide, the wetting ability between the solder and the substrate significantly decreases. When the oxygen content is about 0.02%, the tensile strength of the brazing filler metal is lowered slightly. When the oxygen content increases to more than 0.03%, the tensile strength decreases from over 300 MPa to about 170 MPa. The size of the inclusions in the welded joint increases with the oxygen content increases, while the brazed rate decreases.

Key words: oxygen content; wettability; tensile strength; oxide

Effect of thermal aging on intermetallic compounds and properties of Sn-Cu-Ni-Pr/Cu soldered joints MA Chaoli¹, XUE Songbai¹, LI Yang¹, XU Yiwei¹, JIANG Junyi² (1.

College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China; 2. Jinhua Shuanghuan Brazing Alloys Co., Ltd, Jinhua 321000, China). pp 85 – 88

Abstract: Chip resistors were joined with Sn-0.7Cu-0.05Ni-Pr solder. To guarantee the reliability of the Sn-0.7Cu-0.05Ni-Pr/Cu joints in service requirement, the growth rate of intermetallic compounds of Cu side was evaluated and the effects of the intermetallic compound layer on the electrical and mechanical properties have been investigated under various aging time. The shear strength of Sn-0.7Cu-0.05Ni-Pr/Cu joint gradually decreased during thermal aging. Meanwhile, under the same condition, the Sn-0.7Cu-0.05Ni-Pr/Cu joint achieved good mechanical properties when the addition of Pr was about 0.05%.

Key words: lead free solder; thermal aging; interface thickness; mechanical properties

Effects of boron on microstructures and wear resistance of Fe-Cr-C system hardfacing alloys ZHANG Yanchao, CUI Li, HE Dingyong, ZHOU Zheng (College of Materials and Science Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China). pp 89 – 92, 104

Abstract: Fe-Cr-C based hardfacing alloys were produced by the CO₂ gas shielded welding process utilizing the flux cored wires of 1.6 mm in diameter on low-carbon steel substrates. The hardfacing alloys contained the carbon contents in the range of 1.0%–3.0%, chromium contents of 15%–25%, boron contents of 0%–2.0%. The effects of boron carbide contents on the microhardness and wear resistance of the hardfacings were studied. The results show that the hardness increased from 57.1 HRC to 65.2 HRC as the boron contents reaches up to 2.0%. Compared without boron addition, the hardness increases by 14.2% times. The relative wear resistance increases from 3.5 to 18.0 times. By using of the optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD), the microstructures and distribution of carbides in the matrix were investigated. The microstructures of metallic matrix are composed by ferrite, austenite, (Fe,Cr)₇C₃, Fe₂B, etc. The additions of boron carbide in the wires can improve the microstructure of the matrix of the hardfacing alloys and the quantities of the carbides. The distribution of (Fe,Cr)₇C₃ particles are uniformly dispersed.

Key words: Fe-Cr-C hardfacing alloys; flux cored wires; microstructures; wear resistances

Effect of heat inputs on low temperature toughness of F550Z steel welding joints YAN Keng, YE Fengyu, LIU Wei (Provincial Key Lab of Advanced Welding Technology, Jiangsu University of Science Technology, Zhenjiang 212003, China). pp 93 – 96

Abstract: Effect of different heat inputs on microstructure and low temperature toughness of 550 Mpa offshore steel welding joints was studied. The experimental results indicate when the heat input is 15 kJ/cm or 50 kJ/cm, the welding metal experience the effect of heat treatment, and the microstructures are acicular ferrite and fine granular dispersed carbides, especially when the heat input is 50 kJ/cm. In the impact test at -60 °C,