

# Ag 颗粒含量对 SnCu 基复合钎料性能的影响 \*

闫焉服 陈拂晓 朱锦洪 张柯柯

(河南科技大学材料科学与工程学院 洛阳 471003)

**摘要** 利用颗粒增强原理研制了新型 Ag 颗粒增强 SnCu 基复合钎料, 研究了 Ag 颗粒不同含量对复合钎料性能影响. 结果表明: 当 Ag 含量 (体积分数) 为 5% 时, 复合钎料铺展面积最大, 润湿角最小, 钎焊接头蠕变寿命最长, 比基体钎料提高 23 倍.

**关键词** 金属材料, Ag 颗粒, 蠕变寿命, 复合钎料, 颗粒增强

**分类号** TG405

**文章编号** 1005-3093(2007)01-0102-05

## Effect of content of Ag particles on properties of SnCu based composite solder

YAN Yanfu CHEN Fuxiao ZHU Jinhong ZHANG Keke\*\*

(School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003)

\* Supported by the Foundation of Henan University of Science & Technology No.13420060 and Luoyang Advanced Hydraulic Pressure Technology Ltd No.6142004.

Manuscript received November 21, 2005; in revised form August 6, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0379)64231846, E-mail:zhkeke@mail.haust.edu.cn

**ABSTRACT** Based particle-enhancement principle, a novel Ag particle-enhancement SnCu based composite solder was formed by adding Ag particles into SnCu solder. The influence of different contents of Ag particles on properties of SnCu based composite solder was investigated. Results indicate that the spreading area of the composite solder with 5% Ag particles is largest, the wetting angle smallest, and its creep rupture life longest, which is 23 times more than one of the matrix solder at the same experimental condition. So 5% is the optimal content of Ag particles among Ag particle-enhancement SnCu based composite solders.

**KEY WORDS** metallic materials, Ag particles, creep rupture life, composite solder, particle-enhancement

国际上逐渐禁止使用含铅材料, 钎料无铅化已成为电子产品发展的必然趋势. 因此, 近年来对 SnCu 无铅钎料进行了大量研究<sup>[1~5]</sup>. Hunt 等<sup>[6]</sup>测试了 SnCu 等钎料合金的铺展性能, 对其铺展性能的优劣排序如下: SnPb 共晶 > Sn-Ag-Cu > Sn-Ag > Sn-Cu. 对 SnCu、SnAg 及 SnPb 共晶钎料力学性能的研究<sup>[7~12]</sup>表明: SnCu 共晶钎料抗拉强度比 SnAg 和 SnPb 共晶钎料低, 剪切强度与 SnPb 钎料相当, 但低于 SnAg 钎料. 与其它无铅钎料相比, 99.3Sn0.7Cu 共晶钎料铺展性能较差, 力学性能不够良好, 但 SnCu 共晶或近共晶钎料成本较低, 是公认的 SnPb 钎料最

佳替代材料之一, 特别是在波峰焊上. 因此, 采用有效措施改善 SnCu 钎料性能, 对于提高 SnCu 钎焊接头质量和推动我国电子产品无铅化进程具有现实意义.

李晓辉、谢敬佩等<sup>[13]</sup>在 ZA27 基体添加碳化硅颗粒形成复合材料 (碳化硅颗粒的体积分数为 20%), 其高温蠕变特性明显提高; Mavoori 和 Jin<sup>[14]</sup>在 SnPb 钎料添加了纳米氧化物颗粒 (氧化铝和二氧化钛), 复合钎料的蠕变率与锡铅相比提高了 2 个数量级, 增强体的体积分数为 3%; Guo 等<sup>[15]</sup>研究了 Cu 和 Ag 颗粒对 Sn-3.5Ag 和 Sn-4.0Ag-0.5Cu 蠕变性能的影响, 增强的体积分数为 15%; Choi 和 Lee<sup>[16]</sup>研究了 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 对无铅钎料 Sn-Ag 的蠕变性能的影响, 增强体 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 的体积分数为 20%; 本文作者<sup>[17]</sup>的研究表明: 含 Ag(3%) 颗粒通过弥散强化能显著提高 SnCu 钎料的蠕变性能. 但是, 增强颗粒最佳含量及其对复合钎料性能的影响都有待研究. 本文制备 Ag

\* 河南科技大学基金 13420060 和洛阳高新先科液压技术有限公司项目 6142004 资助.

2005 年 11 月 21 日收到初稿; 2006 年 8 月 6 日收到修改稿.

本文联系人: 张柯柯, 教授

颗粒增强 SnCu 基复合钎料, 确定 Ag 颗粒的最佳含量, 并研究 Ag 含量对钎料性能的影响。

## 1 实验方法

复合钎料的基体是 SnCu 共晶钎料, 其颗粒大小为  $43\ \mu\text{m}$ ; 增强体 Ag 颗粒, 颗粒大小为  $1\ \mu\text{m}$ , 纯度为 99.99%, 体积分数分别为 1%, 3%, 5%, 10% 和 15%。复合钎料与免清洗中性助焊剂的质量比为 7 : 1。按上述比例将增强体、基体和助焊剂均匀机械混合, 制成复合钎料膏。机械混合的时间不少于 15 min, 以保证增强颗粒在复合钎料膏中均匀分布。为了叙述方便, 如果未加特殊的说明, 下文复合钎料均指 Ag 颗粒增强 99.3Sn0.7Cu 无铅基复合钎料, SnCu 钎料均指 99.3Sn0.7Cu 共晶钎料。

铺展试验所用的紫铜箔基板尺寸为  $40\ \text{mm} \times 40\ \text{mm} \times 0.2\ \text{mm}$ , 钎料膏的质量为 0.227 g。使用 HZ-3C 电脑控制再流焊机进行铺展试验。加热冷却曲线如图 1 所示, 峰值温度为  $260\ ^\circ\text{C}$ , 保温 2 min。使用 AutoCAD 软件处理铺展面积和润湿角, 并求出铺展面积。测定铺展面积后, 将铺展试样沿钎焊金属的中心剖开, 用扫描仪扫描试样的断面, 用 AutoCAD 的角度标注功能测定润湿角  $\theta_{\text{left}}$ 、 $\theta_{\text{right}}$ , 按公式

$$\theta = (\theta_{\text{left}} + \theta_{\text{right}}) / 2 \quad (1)$$

求出润湿角。每种复合钎料膏均取 3 个铺展试样, 分别取铺展面积和润湿角的平均值作为该复合钎料膏的铺展性能衡量指标。为了对比, SnCu 钎料膏的铺展性能也在上述条件下测定。

剪切试样的基材是尺寸为  $80\ \text{mm} \times 25\ \text{mm} \times 3\ \text{mm}$  的紫铜板, 两块基板的搭接长度为 10 mm, 搭接面积为  $10\ \text{mm} \times 25\ \text{mm}$ , 钎缝金属间隙为 0.1 mm。为了保证焊缝的间隙, 在搭接接头钎料中之间加入两段直径为 0.1 mm 的铜丝。剪切试验在 CSS-1110 试验机上进行, 试验温度为  $25\ ^\circ\text{C}$ , 应变速率  $5 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$ 。每种钎料合金均做 3 个试件, 求其平均值作为该钎料合金的剪切强度。为了消除残余应力的影响, 在试验前对剪切试样进行回火处理: 回火温度  $100\ ^\circ\text{C}$ , 保温 1 h。为了对比, 基体钎料膏也在相同条件下测试。

蠕变试验采用微型单搭接试样, 连接材料是厚度为 0.1 mm 的紫 Cu 箔。钎焊接头的搭接面积为  $1\ \text{mm}^2$ , 钎缝厚度 0.1 mm。为了保证蠕变试验的微型单搭接接头的尺寸一致性, 使用 ZA1102 铝合金专用模具。在恒载拉剪条件下进行蠕变试验, 试验温度为  $50\ ^\circ\text{C}$ , 载荷为 16.17 MPa。复合钎料和 SnCu 基体钎料钎焊接头都在相同条件下测试, 每种钎料均用 12 个试样, 取平均值作为该钎料在该试验条件下的蠕变寿命。蠕变寿命 BE-TH-800L 恒温恒湿箱中进行,

温度波动不大于  $2\ ^\circ\text{C}$ 。蠕变断裂时间采用钟表自动记录。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag 颗粒含量对复合钎料铺展性能的影响

从图 2 可以看出, 复合钎料的铺展面积均大于基

图 1 SnCu 及其复合钎料再流焊温度特性曲线

Fig.1 Reflow profile of SnCu and its composite solders

图 2 SnCu 钎料和复合钎料的铺展性能

Fig.2 Wettability properties of SnCu solder and composite solders (a)spreading area,(b)wetting angle

体钎料的铺展面积, 即 Ag 颗粒的加入有利于 SnCu 共晶钎料在 Cu 基板上的润湿; 当 Ag 的体积分数小于 5% 时, 随着 Ag 含量的增加, 复合钎料的铺展面积逐渐增大, 润湿角逐渐减小; 当 Ag 的体积分数大于 5% 时, 随着 Ag 含量增加, 铺展面积逐渐减小, 润湿角逐渐增大, 同时铺展试样外观质量也逐渐下降. 当 Ag 的体积分数达到 10% 时, 铺展试样外观质量十分粗糙.

在相同的钎焊工艺条件下, 钎料合金铺展性能主要与液态钎料粘度和基板上金属间化合物的厚度有关. 粘度越大, 钎料合金的铺展性能越差. 但是, 基板上金属间化合物厚度对钎料合金铺展性能的影响具

有两重性, 即钎焊金属与基板发生相互作用, 对钎焊金属在基板上的铺展有利; 如果钎焊金属与基板相互作用剧烈, 在基板上生成的较多金属间化合物, 反而对钎焊金属在基板的铺展产生不利影响 [18].

SnCu 及 1%, 5% 和 10% 复合钎料 Cu 基板金属间化合物厚度分别为 2.1, 2.17, 3.61, 7.43  $\mu\text{m}$ . 结合图 3 可以看出: 随着 Ag 含量的增加, Cu 基板上的金属化合物逐渐增多, 即 Ag 颗粒的加入有利于 Cu 基板上金属间化合物的形成. 当 Ag 的体积分数小于 5% 时, Cu 基板与钎料中 Sn 形成少量金属间化合物. 少量金属间化合物的生成对复合钎料铺展是有利的, 因此当 Ag 的体积分数小于 5% 时, 铺展面积随着 Ag 含量的增加而增大, 润湿角相应减小. 当 Ag 的体积分数大于 5% 时, Cu 基板表面金属间化合物的厚度快速增大, 复合钎料的铺展性能急剧下降. 同时 Ag 含量增加, 液态钎料粘度增加, 也使复合钎料铺展性能变差, 因此当 Ag 的体积分数大于 5% 时, 复合钎料铺展面积随 Ag 增加而逐渐下降, 润湿角相应增大. 因此, 对于复合钎料的铺展性能, Ag 颗粒的最佳含量 (体积分数) 为 5%.

## 2.2 Ag 颗粒含量对复合钎料剪切强度的影响

从图 4 可见: 复合钎料的剪切强度均高于基体钎料, 且随着 Ag 含量的增加, 复合钎料的剪切强度呈单调上升趋势.

SnCu 及 1%, 5% 和 10% 复合钎料的晶粒尺寸分别为 36.1, 24.5, 19.8, 16.4  $\mu\text{m}$ . 表明随着 Ag 含量的增多, 复合钎料的晶粒越细小. 其原因是, 增强颗粒 Ag 能与基体钎料中的 Sn 发生冶金反应, 为钎料结晶提供大量的有效晶核, 使晶粒细化. 颗粒增强复合钎料的力学性能与钎料的晶粒大小满足 Hall-Petch 关系式:

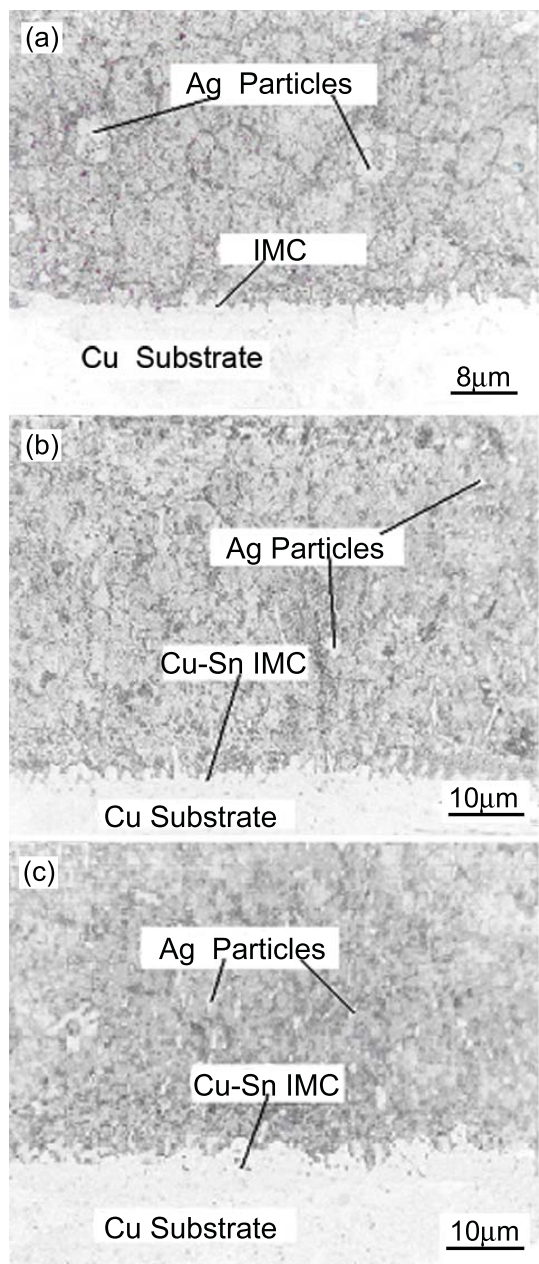


图 3 Cu 基板上金属间化合物

Fig.3 Intermetallic compounds on Cu substrate

图 4 不同 Ag 含量复合钎料及 SnCu 钎料的剪切强度  
Fig.4 Shear strength of SnCu and its composite solders with different Ag contents (volume fraction)

$$\sigma_y = \sigma_i + k_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

其中  $\sigma_y$  为材料的强度,  $\sigma_i$  和  $k_y$  是和材料有关的常数,  $d$  为晶粒直径。

可以看出, 钎料晶粒越小, 合金强度越高, 即晶粒细化可以提高合金的强度, 这是颗粒增强复合钎料剪切强度高于基体钎料, 且随着 Ag 颗粒增多而单调逐渐上升的原因之一。

颗粒增强复合钎料的增强系数为

$$F = \sigma_y / \sigma_m = \sqrt{\frac{\sqrt{3}G_m G_p b V_p^{1/2}}{\sqrt{2}d_p(1 - V_p)^c}} / \sigma_m \quad (3)$$

其中  $\sigma_y$  为复合材料屈服强度,  $\sigma_m$  为基体材料屈服强度,  $G_m$  为基体剪切模量,  $b$  为伯格矢量,  $d_p$  为增强颗粒直径,  $V_p$  为增强颗粒的体积分数,  $c$  为常数,  $G_p$

为基体剪切模量. 在其他条件相同的条件下, 颗粒增强复合材料的增强系数  $F$  还与粒子体积分数  $V_p$  有关.  $V_p$  越大, 增强效果越好. 因此, Ag 颗粒增强复合钎料的剪切强度随着 Ag 颗粒的增多而呈上升趋势。

### 2.3 Ag 颗粒含量对 SnCu 复合钎料钎焊接头蠕变寿命的影响

图 5 表明, 与 SnCu 钎焊接头相比, 复合钎料钎焊接头蠕变寿命均有不同程度的提高. 当 Ag 的体积分数小于 5% 时, 复合钎料钎焊接头蠕变寿命随着 Ag 含量的增加而增长; 当 Ag 的体积分数大于 5% 时, 复合钎料钎焊接头蠕变寿命随着 Ag 含量增加而逐渐缩短; 当 Ag 的体积分数约为 5% 时, 复合钎料钎焊接头蠕变寿命提高的幅度最大, 大约为 SnCu 钎焊接头的 24 倍。

粗晶材料的蠕变抗力均比细晶材料高, 高温蠕变速率与晶粒尺寸的关系为:

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{1}{d^2} \quad (\text{Diffusion creep rupture in crystal}) \quad (4)$$

$$\dot{\varepsilon} \propto \frac{1}{d^3} \quad (\text{Diffusion creep rupture on the crystal boundary}) \quad (5)$$

其中  $\dot{\varepsilon}$  为材料蠕变速率,  $d$  为晶粒的平均直径. 可以看出: 无论晶内扩散蠕变还是晶界扩散蠕变, 材料蠕变速率均随晶粒的减小而增大. 对于复合钎料, Ag 颗粒能与基体钎料中的 Sn 发生冶金反应, 形成 Ag-Sn 金属间化合物, 所以在钎焊金属凝固过程中 Ag 颗粒或 Ag 颗粒小晶面可以成为有效晶核, 使复合钎料晶粒细化. 在基体钎料中加入 Ag 颗粒可以细化晶粒, 这正是 Ag 的体积分数大于 5% 时, 复合钎料钎焊接头的蠕变寿命随着 Ag 含量的增多而下降的原因。

同时, 增强颗粒 Ag 部分分布在晶内, 部分分布在晶界上 (图 6). 分布在晶内的增强颗粒 Ag 阻碍晶内滑移和位错攀移, 晶界上的增强颗粒阻碍晶界滑移, 使复合钎料蠕变性能得到改善. 并且, Ag 颗粒与基体钎料中的 Sn 发生冶金反应形成 Ag-Sn 金属间化合物, 使增强与基体紧密结合, 从而大大提高复合钎料钎焊接头的蠕变寿命。

由此可见, Ag 增强颗粒使复合钎料晶粒细化, 对钎焊接头蠕变寿命产生不利影响; 但是颗粒增强又使

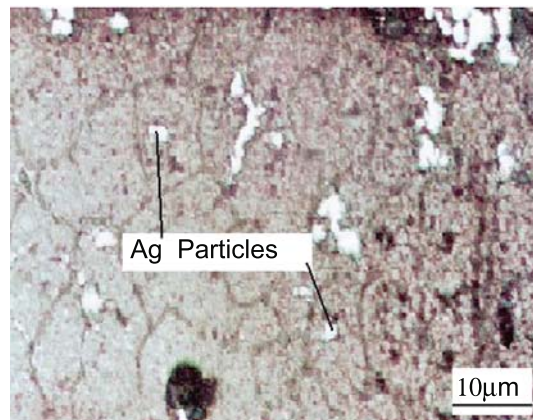


图 6 Ag(体积分数 5%) 颗粒增强复合钎料的金相组织

Fig.6 Microstructure of the composite solder with 5% (volume fraction) Ag particles

图 5 复合钎料及 SnCu 钎焊接头蠕变寿命

Fig.5 Relationship between creep rupture lives and Ag content (volume fraction) of SnCu and its composite solder joints

复合钎料钎焊接头的蠕变寿命提高。这两种因素的共同作用,使 Ag 颗粒复合钎料钎焊接头的蠕变寿命呈现出图 5 所示规律,即当 Ag 的体积分数小于 5%,增强颗粒 Ag 的颗粒强化作用占主导地位,使复合钎料钎焊接头蠕变寿命随 Ag 颗粒增多钎焊接头蠕变寿命增长;当 Ag 的体积分数大于 5%,增强颗粒 Ag 由于细化晶粒而对蠕变性能造成的不利影响占主导地位,使复合钎料钎焊接头的蠕变寿命随着 Ag 颗粒增多而下降。

### 3 结 论

1. 对于 Ag 颗粒增强 SnCu 复合钎料,增强颗粒 Ag 的最佳含量(体积分数)为 5%。当 Ag 颗粒含量小于 5% 时,Ag 颗粒含量增加促使基板上 Cu-Sn 金属间化合物生成,有利于复合钎料的铺展;当 Ag 含量大于 5% 时,基板上 Cu-Sn 金属间化合物过厚,导致复合钎料铺展性能下降;

2. Ag 颗粒对 Ag 颗粒增强 SnCu 基复合钎料具有颗粒强化作用,随着 Ag 颗粒增多,复合钎料剪切强度呈升高;

3. 增强颗粒 Ag 细化复合钎料的晶粒,使复合钎料钎焊接头的蠕变寿命下降;同时增强颗粒 Ag 对复合钎料具有颗粒增强作用,使复合钎料钎焊接头蠕变寿命提高。其结果是,随着 Ag 含量增多,复合钎焊接头的蠕变寿命呈现先上升后下降趋势。

### 参 考 文 献

- 1 L.N.Brush, R.N.Gruge, The effect of an electric current on rod-eutectic solidification in Sn-0.9wt.%Cu alloys, *Materials Science and Engineering*, **A238**(1), 176(1997)
- 2 Y.G.Lee, J.G.Duh, Phase analysis in the solder joint of Sn-Cu solder/IMC/Cu substrate, *Materials Characterization*, **42**(2), 143(1999)
- 3 N.Tamura, R.Ohshita, M.Fujimoto, Study on the anode behavior of Sn and Sn-Cu alloy thin-film Electrodes, *Journal of Power Sources*, **107**(1), 48(2002)
- 4 N.Kaneko, M.Seki, S.Arai, S.Knecht, L.R.Fox, Sn-Cu alloy electroplating from acid sulfate baths for Pb-free solder, *Electrochemistry*, **69**(5), 329(2001)
- 5 S.Dhabal, T.B.Ghosh, On the interfacial composition and microstructure of vapor deposited Bi-layer thin film of Sn-Cu on the glass substrate, *Applied Surface Science*, **211**(1), 13(2003)
- 6 C.Hunt, D.Lea, Solderability of lead-free alloys, in: *Proceedings of Apex 2000* (Long Beach, CA. March 2000) p.1238~1245
- 7 J.S.Hwang, *Solder Materials, SMT*, **15**(7), 44(2001)
- 8 F.Guo, J.P.Lucas, K.N.Subramanian, Creep behavior in Cu and Ag particles reinforced composite and eutectic Sn-3.5Ag and Sn-4.0Ag-0.5Cu non-composite solder joints, *Journal of Materials Science*, **12**(1), 27(2001)
- 9 A.Z.Miric, A.Grusd, Lead-free alloys, *Soldering & Surface Mount Technology*, **10**(1), 19(1998)
- 10 K.Suganuma, *Advances in lead-free electronics soldering, Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **5**, 55(2001)
- 11 F.Hua, J.Glazer, Lead-free solders for electronic assembly, *Design and Reliability of Solders and Solder Interconnections*, Edited by R.K.Mahidhara and D.R.Freare (New York, The Minerals, Metals & Materials Society, 1997) p.65
- 12 F.Guo, S.Choi, J.P.Lucas, K.N.Subramanian, Effect of solder reflow and wettability, microstructure and mechanical properties, *Journal of Electronic Materials*, **29**(10), 1241(2000)
- 13 LI Xiaohui, XIE Jingpei, GUAN Chenghong, ZHU Yaomin, High-temperature creep performance of particle-reinforced ZA27 alloy composites, *Journal of Luoyang Institute of Technology*, **21**(1), 14(2000)  
(李晓辉, 谢敬佩, 关承红, 祝要民, 颗粒增强的 ZA27 基复合钎料的高温蠕变特性, *洛阳工学院学报*, **21**(1), 14(2000))
- 14 H.Mavoori, S.Jin, Significantly enhanced creep resistance in low-melting-point solders through nanoscale oxide dispersions, *Applied Physics Letters*, **73**(16), 2290(1998)
- 15 F.Guo, J.P.Lucas, K.N.Subramanian, Creep behavior in Cu and Ag particles-reinforced composite and eutectic Sn-3.5Ag and Sn-4.0Ag-0.5Cu non-composite solder joints, *Journal of Materials Science*, **12**, 1127(2001)
- 16 S.Choi, J.Lee, F.Guo, T.R.Bieler, K.N.Subramanian, J.P.Lucas, Creep properties of eutectic Sn-Ag solder and Sn-Ag composite solders containing intermetallic particles, *Journal of Electronic Materials*, **114**(5), 512(2003)
- 17 SHI Yaowu, YAN Yanfu, LIU Jianping, XIA Zhidong, CHEN Zhigang, LEI Yongping, LI Xiaoyan, Metal particles enhancement tin-lead based composite solder and its fabrication, *National patent*, 1358606(2001)  
(史耀武, 闫焉服, 刘建萍, 夏志东, 陈志刚, 雷永平, 李晓延, 金属颗粒增强的锡铅基复合钎料及其制备方法, 国家专利, 1358606(2001))
- 18 FENG Duan, *Metal Physics*, Vol.3 (Beijing, Science Press, 1999) p.580  
(冯 端, *金属物理学*, 第三卷(北京, 科学出版社, 1999) p.580)