

超低温下不同 Pb 含量焊点组织演变规律

吴 鸣, 王善林, 孙文君, 马 彬, 陈玉华, 黄永德, 柯黎明

(南昌航空大学 江西省航空构件成形与连接重点实验室, 江西 南昌 330063)

摘 要: 通过自制 4 种不同 Pb 含量(0、4.67%、22.46%、37%, 质量分数)混装钎料制成 Ni/钎料/Cu 三明治焊点, 置于-196 °C 超低温环境进行 0、10、20 和 30 d 时效处理, 研究 Pb 含量及超低温时效对焊点内部组织、IMC 层演变规律以及力学性能的影响。结果表明, Pb 含量的增加会促使焊点内部 Pb 相不断聚集, 并随着时效时间的增加进一步粗化。超低温时效不会改变 IMC 层成分, 但会促进 IMC 层缓慢向层状转变, 并逐渐产生微裂纹与空洞, 促使聚集的 Pb 相不断朝界面处转移形成隔离区, 甚至部分镶嵌于 IMC 层内。随着时效时间的延长, 焊点断裂方式由韧性断裂逐渐转变为脆性混合断裂, 而适量的 Pb 含量对于焊点抗剪切强度具有提高作用, 但当 Pb 含量超过 22.46% 时再增加 Pb 含量则会降低焊点抗剪切强度。

关键词: 超低温; Pb 含量; 时效; 组织演变; 剪切强度

中图分类号: TG425⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3822-06

外太空环境具有大温变特点, 例如火星、月球等星体环境温度可达-180~150 °C, 大幅度的温变对于航天器自身的可靠性以及航天器进行外太空探测具有十分重要的影响^[1]。对于温度循环的测试, 传统行业制定的标准为-55~125 °C和-40~125 °C, 远远不能满足航空航天器件在外太空面临的超低温考验, 这对于航空航天电子器件具有十分致命的影响。目前国内外诸多学者对室温以及高温环境下焊点的组织生长^[2]、界面IMC结构^[3,4]、力学性能^[5]等方面进行了大量的研究, 为室温和高温下焊点的失效行为、断裂机制提供了诸多数据以及理论基础^[6-9]。但在超低温下焊点各项性能、组织演变规律却较少有学者进行研究, 导致目前对焊点低温组织演变行为并不清晰, 从而影响电子产品在低温条件下可靠性的评估。

有研究表明, 在低温环境下, 航天器件中的材料内部组织容易发生偏析, 从而导致电导率变化, 同时大的温变易造成材料变形而产生局部应力, 这些应力逐渐积累会对起连接作用的焊点构成潜在的威胁, 造成诸如热损耗、热机械失效、电迁移等一系列可靠性问题^[10]。目前哈尔滨工业大学的郭英男对焊点进行了-196~150 °C极限温变测试, 发现Sn63Pb37焊点在极限循环温度下各组织表现较为均匀, 并未发生明显变化, 但循环次数的增加导致SAC305焊点中Ag₃Sn出现偏聚长大^[11]。肖波等人^[12]则研究了不同低温条件对含Pb焊点的影响, 发现-18 °C的存储并不会改变焊点内部各相的成分

以及尺寸大小, 当温度降至-100 °C后, 随着存储时间的增加, 钎料内部会发生Pb相剥离, 并且在IMC层界面产生Kirkendall孔洞、裂纹, 但焊点内部各相形貌尺寸仍未发生变化, IMC层成分及厚度也未有明显变化^[12,13]。相较于常高温条件, 温度的降低对焊点各项力学性能具有较大影响, 其中剪切强度和抗拉强度随着温度的降低表现为先升高后降低趋势, 弹性模量则不断升高^[12,14,15]。且随着Pb含量的增加, 剪切强度进一步下降, 断裂机制由韧性断裂向脆性断裂转变, 其中脆性温度转变区间在-100~-150 °C之间^[16]。

为进一步了解超低温条件对焊点组织性能的影响, 本研究通过 SAC305 与 Sn63Pb37 2 种钎料按一定比例制成 4 种不同 Pb 质量分数(0%、4.67%、22.46%、37%)混装钎料, 并利用回流炉制成 Ni/钎料/Cu 三明治焊点, 在-196 °C超低温环境下进行 0、10、20、30 d 时效处理, 研究不同 Pb 含量焊点在超低温时效下组织及力学性能的变化规律。

1 实 验

以 Sn3.0Ag0.5Cu(SAC305)钎料为基础, 通过添加 Sn63Pb37 钎料制备不同含 Pb 质量分数(Pb 含量分别为 0%、4.67%、22.46%、37%)的混装钎料。将一定比例配置的混合钎料放入坩锅中, 滴入适量 5%ZnCl₂(质量分数) 松香助焊剂, 盛放钎料的坩锅放置于 TYR108C 型回流焊机熔炼, 温度为 230 °C, 液态保温 81 s, 冷

收稿日期: 2019-11-15

基金项目: 航空科学基金(20192BBEL50002); 江西省科技厅重点研发计划项目(20171BBE50010)

作者简介: 吴 鸣, 男, 1996 年生, 硕士生, 南昌航空大学, 江西 南昌 330063, E-mail: 1726525141@qq.com

却速率 4 °C/s，重复熔炼 2~3 次，保证钎料的混合均匀性。待熔炼完成，将钎料放于无水乙醇中经超声清洗仪清洗 5 min，待表面乙醇挥发干净后混装焊球即制备完毕。其中混装焊球体积为(0.070±0.0025) mm³，直径为(500±5) μm。

焊点采用双板搭接法制成 Ni/钎料/Cu 焊点，如图 1 所示。焊盘经乙醇清洗干净后滴入助焊剂，将焊球置于焊盘后放入回流焊机中形成焊点，再将制作好的两焊点倒立放置，并于两焊点中间放置一定高度垫块后再次放入回流焊机进行回流。其中回流峰值温度设为 260 °C，液相线以上保温 60 s，降温速率 4 °C/s。制作好的焊点通过 X-ray 检测仪检测，挑选出成型良好焊点进行下一步实验。

将制作好的焊点放入装满液氮(-196 °C)保温瓶中进行时效处理，时效时间分别为 0、10、20、30 d。将取出后的试样冷镶磨样腐蚀，随后通过金相(OM)和扫描电镜(SEM)设备观察不同时效下焊点组织结构，以研究超低温时效以及 Pb 含量对混装焊点微观组织演变规律影响，另一部分则利用 TQ800 型热-机械动态分析仪来研究超低温时效对焊点剪切性能的影响。

2 结果与分析

图 2 为未时效不同铅含量焊点内部组织。从图 2a 可知，无铅焊点内部由粗大的 Sn 相树枝晶以及细条状 Ag₃Sn 相两部分组成，其中 Sn 晶粒的平均尺寸为 10~15 μm。添加 4.67%的 Pb 元素后，Ag₃Sn 组织尺寸减小，而 Sn 晶粒尺寸有所增加，达到 28~30 μm。随着 Pb 含量的继续增加，Pb 相由颗粒状向细条状转变(图 2c)，并在铅含量为 37%的 SnPb 共晶焊点中偏析出粗大的板条状 Pb 相，如图 2d 所示。

分析认为，随着 Pb 含量的增加，Ag、Cu 含量下降，并且 Pb 加入将阻碍 Ag 原子扩散，降低 Sn、Ag 原子结合几率，导致 Ag₃Sn 的含量和尺寸减少。此外，Pb 在 Sn 基体中的溶解度仅为 3.4%，过多的 Pb 原子会在 Sn 基体中大量析出导致焊点在凝固过程中朝着

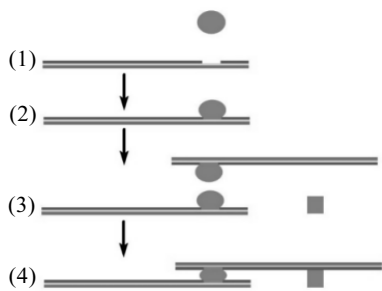


图 1 双板搭接示意图

Fig.1 Schematic diagram of double board lap

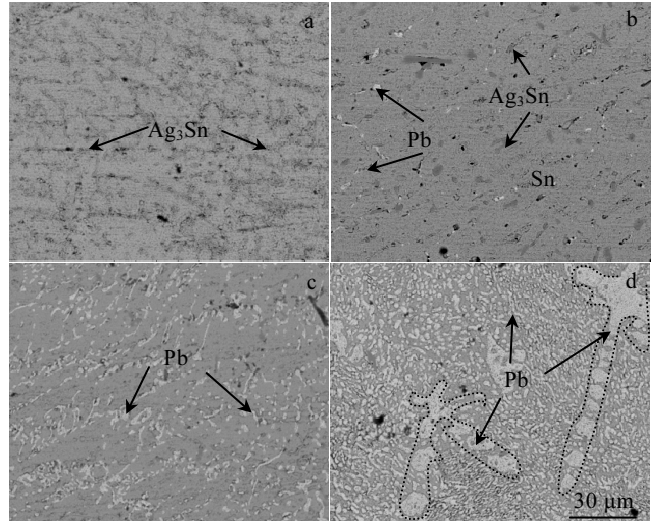


图 2 未时效焊点内部组织图

Fig.2 Internal structure of unaged solder joint with different Pb contents: (a) 0%, (b) 4.67%, (c) 22.46%, and (d) 37%

非平衡状态转变，在基体内部造成聚集现象，且 Pb 含量越高，这种现象越明显^[17,18]。

图 3 为时效处理后焊点内部组织。经时效处理后的焊点成分与未时效焊点相同，由富 Sn 相、暗色 Pb 相以及亮色 Ag₃Sn 相组成。随着 Pb 含量的增加，Ag₃Sn 相数量下降，Pb 相组织尺寸及数量快速增长，如图 3a~3d 所示。而随着时效时间的增加，各相组织均出现不同程度的聚集现象，如图 3a 无铅焊点中的 Ag₃Sn 由细丝状转变为图 3i 的短棒状；图 3c 中弥散分布的 Pb 相由颗粒状转变为图 3k 的网格状形貌。但在 SnPb 共晶焊料中，大块偏析 Pb 相不断向周边溶解扩散，周边小颗粒状 Pb 相则不断长大。不同于-18、-50 以及-100 °C 等低温条件未改变焊点内部组织形貌^[11-13]，-196 °C 超低温时效会增大各相晶粒尺寸并促进聚集现象的进行。

在低温环境中，由于 Ag₃Sn 相、Pb 相与 Sn 基体体积的差异，在时效过程中因为收缩量不一致容易造成相互挤压促使各相晶粒尺寸增大，并不断聚集生长^[13]。在时效下温度作为主要的驱动力，超低温下原子振动活动减弱、能量波动幅度显著降低，焊点中各元素的扩散行为较为缓慢，并且 Pb 在 Sn 中的溶解度会随着温度的降低而降低^[18,19]，导致在时效过程中 Pb 元素扩散逐渐占据主导位置。相较于回流焊接中 260 °C 的温度，-196 °C 所提供的能量明显不足以维持大块 Pb 相的稳定性，大块 Pb 相不断向周边溶解扩散来减小体积以保持自身稳定性，周边颗粒状 Pb 相则吞噬这些扩散出的 Pb 原子来获得生长^[20]。

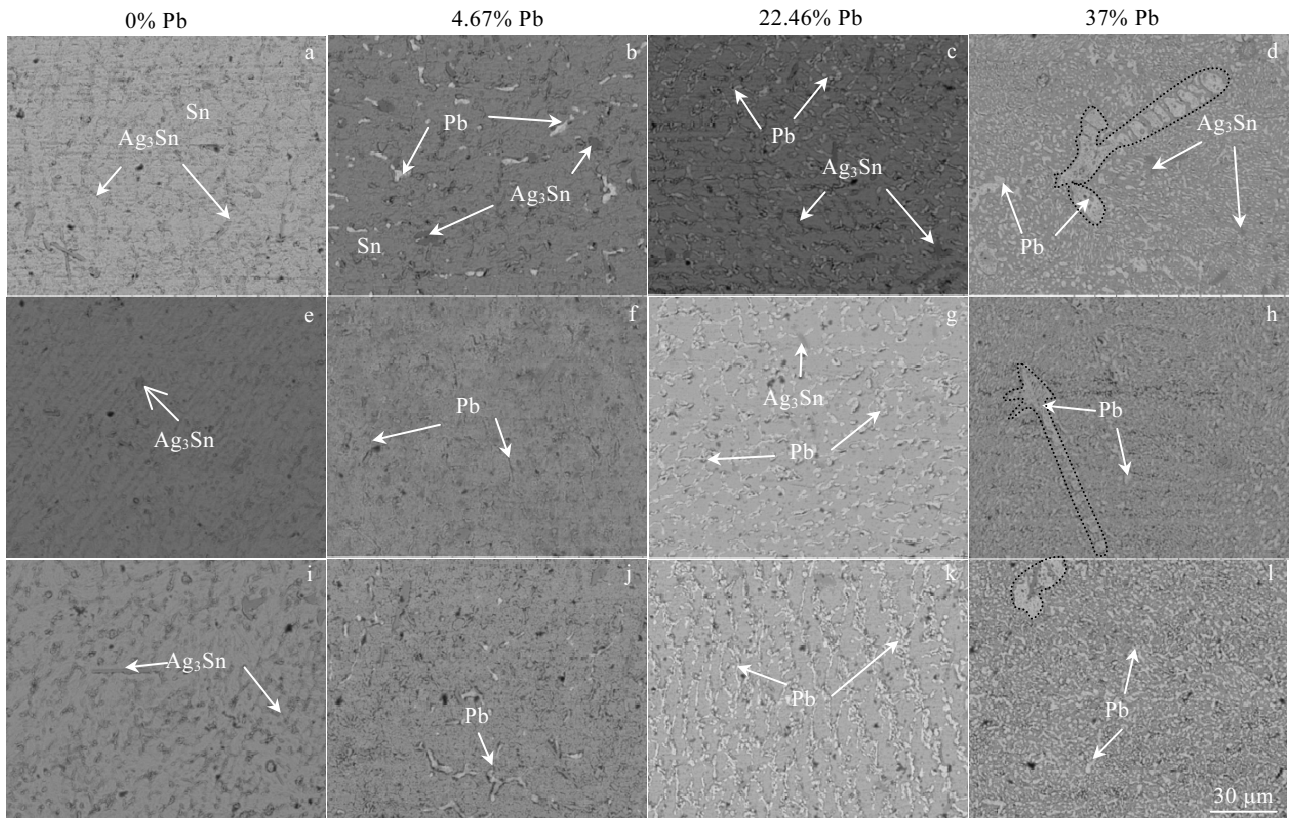


图 3 不同时效天数焊点内部组织

Fig.3 Internal microstructures of solder joints with Pb contents and after different aging time: (a-d) 10 d; (e-h) 20 d; (i-l) 30 d

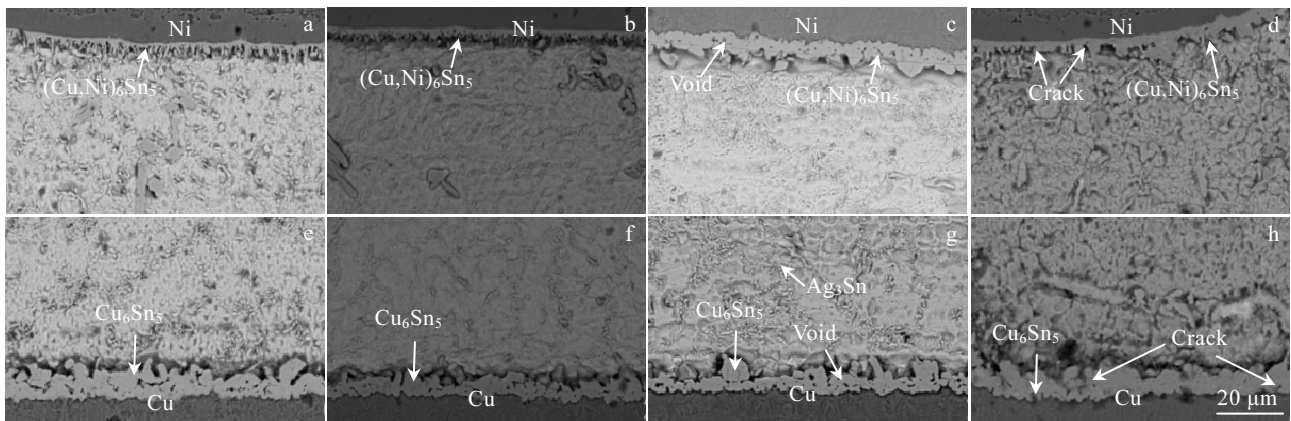


图 4 不同时效天数无铅焊点界面形貌

Fig.4 Interface morphologies of lead-free solder joints after different aging time: (a, e) 0 d, (b, f) 10 d, (c, g) 20 d, and (d, h) 30 d

图 4、图 5 分别为无铅焊点和 37%铅含量焊点不同时效天数后界面形貌。其中图 4a~4d 分别为焊点在 Ni 侧的界面微观组织，图 4e~4h 分别为 Cu 侧的界面微观组织。由图 4a、4b 可知 IMC 层呈三明治结构分布：Cu 侧为 Cu/Cu₆Sn₅/钎料，Ni 侧为 Ni/(Cu, Ni)₆Sn₅/钎料。在无铅焊点中，随着时效的进行，(Cu, Ni)₆Sn₅ 从初始的细长针状逐渐变为层状分布，Cu₆Sn₅ 则从疏

松的块状逐渐变得平缓，IMC 厚度变化不明显但 Cu₆Sn₅ 层厚度始终大于 (Cu, Ni)₆Sn₅ 层化合物，如图 6a 所示。IMC 层内部则在时效 20 d 后逐渐产生空洞以及微裂纹并不断扩展，但并未观察到新的化合物产生。当 Pb 含量增加至 37%后，IMC 层成分与形貌变化与无铅焊点相同，厚度却随时间变化呈现增长趋势，并最终与无铅焊点 IMC 层厚度相同(如图 6b)。随着时效

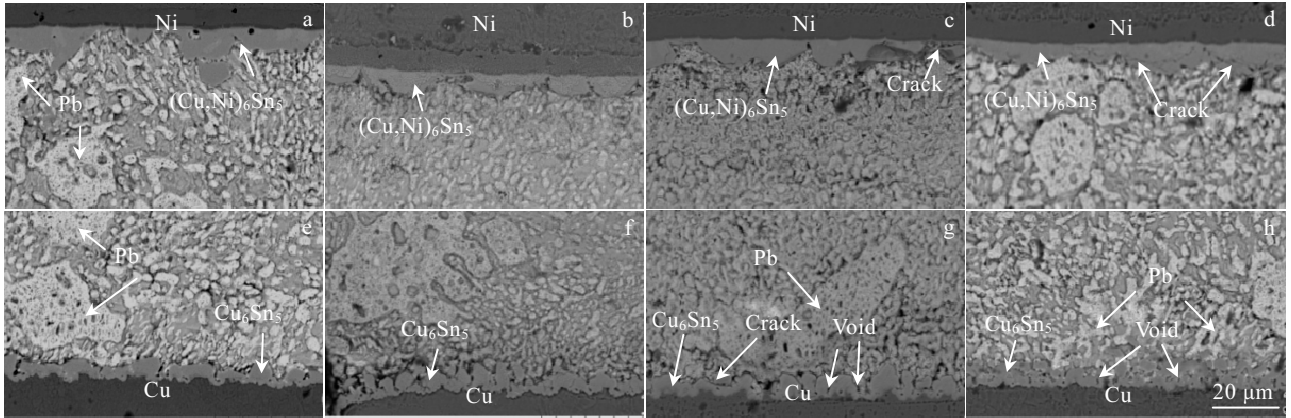


图 5 不同时效天数下 37% Pb 焊点界面形貌

Fig.5 Surface morphologies of solder joints of 37% Pb content after different aging time: (a, e) 0 d; (b, f) 10 d; (c, g) 20 d; (d, h) 30 d

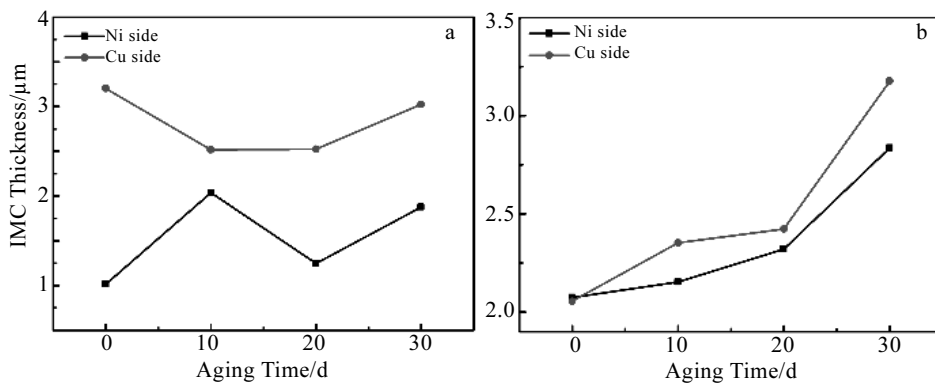


图 6 不同时效天数的 IMC 层厚度曲线

Fig.6 Thickness curves of IMC layer after different aging time: (a) lead-free solder joint and (b) 37% Pb solder joint

时间的增加，在 IMC 附近聚集大量 Pb 相组织，相较无时效焊点中的富 Pb 相(如图 5a, 5e)，时效中的 Pb 相会逐渐向 IMC 层界面处聚集并形成隔离区现象，甚至镶嵌于 IMC 层内(如图 5h)。

在时效状态下，IMC 层主要通过固相扩散进行生长，相较于回流状态下的焊点，-196 °C 低温下 Cu、Ni 原子在钎料中的扩散速率速度均大幅度下降，IMC 化合物的生长也随之减少，并逐渐趋于平缓生长，以减少化合物的表面能和晶界能来提高稳定性^[21-23]，因此时效后的 IMC 层厚度变化程度不大。但由于 Ni 层对于 Cu 原子扩散具有阻碍作用，因而 Ni 侧 IMC 层厚度始终小于 Cu 侧^[24]。而从化合物形态的变化可以判断超低温下化合物的生长也遵循熟化规律，Cu、Ni 原子优先从 IMC 晶粒间隙部分扩散至界面与钎料中的 Sn 原子反应生成化合物，当 IMC 层趋于平缓后，由于化合物与基板在低温下体积变化差异导致相互挤压而萌生空洞和裂纹^[20,25]。此外随着时效时间的增加，

IMC 层的生长会消耗周边钎料中的 Sn 原子，导致 Pb 原子的浓度上升，在固相扩散过程中造成 Pb 相在 IMC 层周边聚集分布^[24]。另外 Sn 原子的扩散速率比 Pb 的扩散速率较低，Pb 相会向 IMC 层界面扩散聚集并覆盖在表面形成 Pb 相隔离区，这种现象随时效时间的延长愈发显著^[26]。

图 7 为时效前后各焊点抗剪切强度变化图。图 8、图 9 为不同时效天数后焊点断口形貌。由图 7 可知，时效前后焊点剪切强度均随 Pb 含量的增加表现为先增长后降低，当 Pb 含量从 0% 增加至 22.46% 时抗剪切强度保持增长，但 Pb 含量超过 22.46% 后，抗剪切强度快速下降。相比于未经时效处理焊点的抗剪切强度，时效处理焊点的抗剪切强度明显更低。从图 8 可知，断口处出现空洞，并随着 Pb 含量的增加，空洞逐渐减少，断口变得平整，但断口处 Pb 颗粒增多，断裂位置在钎料内部，为韧性断裂。从图 9a 可知，断口表面布满扇贝状的 Cu₆Sn₅ 以及钎料，并且断面出现部分裂纹

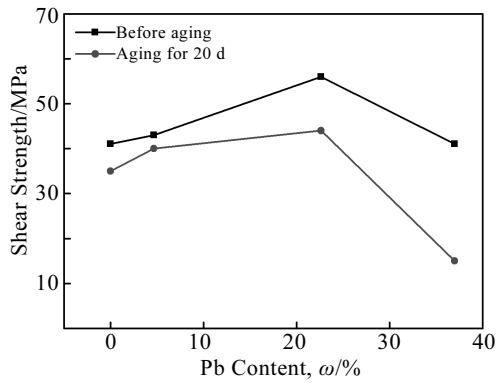


图 7 时效前后焊点剪切强度变化

Fig.7 Shear strength of solder joints with different Pb contents before and after aging: (a) 0%, (b) 4.67%, (c) 22.46%, and (d) 37%

以及微空洞, 断裂位置在钎料与 IMC 层交界处, 属于韧性混合断裂。随着 Pb 含量的增加, 表面 Cu_6Sn_5 间隙中分布有花簇状的 Pb 相, 并且数量不断增多。

从上述现象可知适量的 Pb 元素能够提高焊点的抗剪切强度, 当 Pb 含量超过 22.46% 后则会恶化焊点抗剪切强度, 并且随着时效天数的增加, 断裂模式也由韧性断裂向韧性混合断裂转变。Pb 作为一种软相, 适量的 Pb 元素可以聚集在 Sn 晶粒以及 IMC 层边界帮助其在剪切过程中释放残余应力, 从而增强抗剪切性能, 但过量的 Pb 将分离 Sn 晶粒, 导致韧性 Pb 相与脆性 IMC 层发生挤压, 尤其在时效处理后, Pb

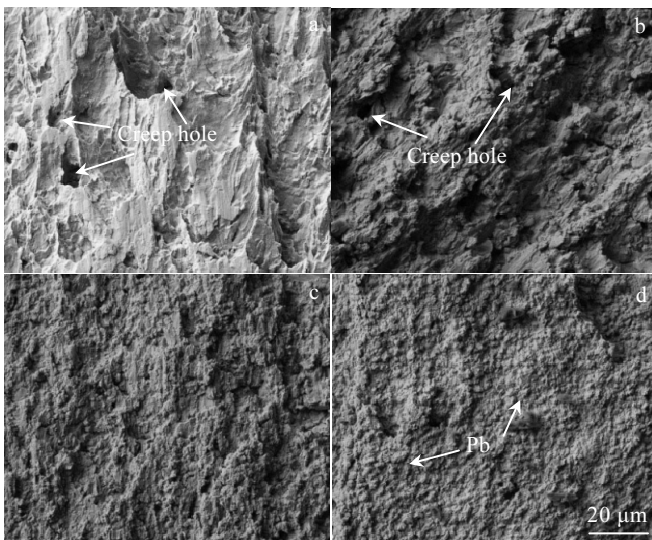


图 8 未时效处理焊点断口形貌

Fig.8 Fracture morphologies of unaged solder joints with different Pb contents: (a) 0%, (b) 4.67%, (c) 22.46%, and (d) 37%

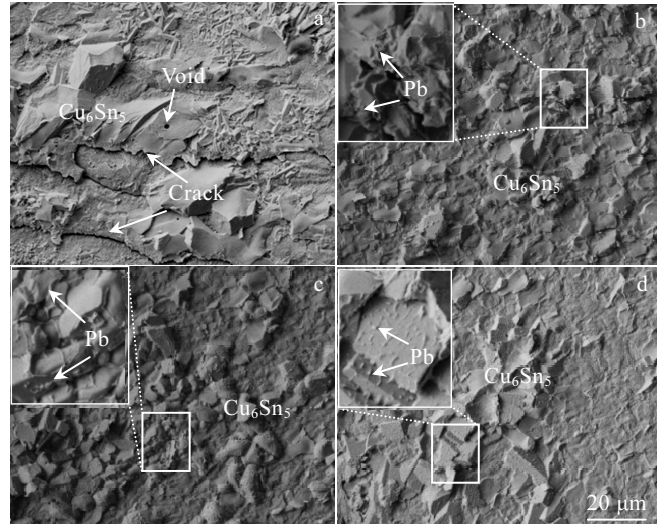


图 9 20 d 时效后焊点断口形貌

Fig.9 Fracture morphologies of solder joints with different Pb contents after aging for 20 d: (a) 0%, (b) 4.67%, (c) 22.46%, and (d) 37%

相粗化聚集, 更易使焊点在剪切过程中产生晶界滑移, 降低界面的结合强度与机械性能^[24,27]。相较于含铅焊点, 无铅焊点中由于不含 Pb 且本身刚性较强, 在剪切过程中相互晶界之间在应力作用下产生的形变无法相互协调容易出现应力集中情况, 只得通过产生空洞来释放部分应力以达到应力平衡^[28]。

3 结论

1) 在 -196 °C 超低温下, 随着 Pb 含量的增加, 焊点内部 Pb 相聚集现象愈发明显, 时效时间的增加会进一步粗化焊点各相组织。

2) 超低温时效会促进 IMC 层缓慢向层状转变, 并产生微裂纹与空洞, 但不会改变焊点 IMC 层的成分。随着 Pb 含量的增加, 在 IMC 界面附近会逐渐聚集大量 Pb 相组织并形成隔离区, 甚至镶嵌于 IMC 层内。

3) 随着时效时间的延长, 焊点断裂方式由韧性断裂逐渐转变为韧性混合断裂。适量的 Pb 含量对于焊点抗剪切强度具有提高作用, 但当含量超过 22.46% 时再增加 Pb 含量则会降低焊点抗剪切强度。

参考文献 References

[1] Zhang Qingxiang(张庆祥), Wang Li(王立). *Spacecraft Engineering(航天器工程)*[J], 2007, 16(6): 61
 [2] Yu D Q, Wang L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2008, 458(1-2): 542
 [3] Liashenko O Y. *Acta Materialia*[J], 2016, 117: 216
 [4] Park M S, Arróyave R. *Acta Materialia*[J], 2010, 58(14): 4900

- [5] Chellvarajoo S, Abdullah M Z. *Materials & Design*[J], 2016, 90: 499
- [6] Liashenko O Y, Lay S, Hodaj F. *Acta Materialia*[J], 2016, 117: 216
- [7] Wei X F, Zhu X W, Wang R C. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2017, 27(5): 1199
- [8] Liashenko O Y, Hodaj F. *Acta Materialia*[J], 2015, 99: 106
- [9] Xie Shifang(谢仕芳), Wei Xicheng(韦习成), Ju Guokui(鞠国魁) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(9): 2234
- [10] Cheng S, Huang C M, Pecht M. *Microelectronics Reliability* [J], 2017, 75: 77
- [11] Guo Yingnan(郭英男). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016
- [12] Xiao Bo(肖波). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2018
- [13] Du Xue(都雪). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015
- [14] Lang F, Tanaka H, Munegata O et al. *Materials Characterization*[J], 2005, 54(3): 223
- [15] Blanche J, Strickland M, Knight R et al. *Thermal and Thermomechanical Proceedings 10th Intersociety Conference on Phenomena in Electronics Systems*[C]. Itherm: IEEE, 2006
- [16] Zhao Xin(赵鑫). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014
- [17] Choubey A, Osterman M, Pecht M. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*[J], 2008, 8(1): 160
- [18] Song F, Jiang T, Lo J C C et al. *EuroSimE 2009-10th International Conference on Thermal, Mechanical and Multi-Physics Simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems*[C]. Delft: IEEE, 2009
- [19] Huang Z, Liu C, Conway P et al. *Proceedings of the Sixth IEEE CPMT Conference on High Density Microsystem Design and Packaging and Component Failure Analysis (HDP'04)*[C]. Shanghai: IEEE, 2004
- [20] Zhou Bin(周斌), Li Xunping(李勋平), En Yunfei(恩云飞) et al. *Journal of South China University of Technology, Natural Science Edition*(华南理工大学学报, 自然科学版)[J], 2016, 44(5): 14
- [21] Qi Lihua, Huang Jihua, Zhang Jiangang et al. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2006, 16(10): 1705
- [22] Snugovsky P, McCormick H, Bagheri S et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2009, 38(2): 292
- [23] Lu Yudong(陆裕东), He Xiaoli(何小琦), En Yunfei(恩云飞) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(2): 254
- [24] Hang Chunjin(杭春进), Tian Yanhong(田艳红), Zhao Xin(赵鑫) et al. *Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2013, 49(7): 831
- [25] Tu K N, Zeng K. *Materials Science and Engineering R*[J], 2001, 34(1): 1
- [26] Huang M L, Zhao J F, Zhang Z J et al. *Acta Materialia*[J], 2015, 100: 98
- [27] Xunping L, Kailin P, Bin Z et al. *2014 15th International Conference on Electronic Packaging Technology*[C]. Chengdu: IEEE, 2014
- [28] Yang L M, Zhang Q K, Zhang Z F. *Scripta Materialia*[J], 2012, 67(7-8): 637

Microstructure Evolution of Solder Joints with Different Pb Contents at Ultra-low Temperature

Wu Ming, Wang Shanlin, Sun Wenjun, Ma Bin, Chen Yuhua, Huang Yongde, Ke Liming
(Jiangxi Key Laboratory of Forming and Joining Technology for Aerospace Components,
Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, China)

Abstract: The Ni/solder/Cu sandwich solder joints were prepared with four kinds of mixed soldering alloys with different Pb contents (0, 4.67, 22.46, 37, wt%), and the effects of Pb content and aging time on the microstructure, the evolution of intermetallic compounds (IMC), and mechanical properties were investigated by putting the solders into the $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ liquid nitrogen with different aging time of 10 d, 20 d and 30 d. The results indicate that Pb element accumulates gradually with the increase of Pb content in solder; moreover, the Pb-rich phase continuously coarsens with the increase of aging time. The nominal chemical composition in IMC layer does not alter during ultra-low temperature aging treatment, while some microcracks and holes occur gradually accompanied with the transformation of the scallop-like IMC into lamellar IMC. At the same time, the Pb element accumulates along the IMC interface near the solder, and a Pb-rich layer is formed, even some Pb-rich phases extend inside the IMC layer. With the prolongation of aging time, the fracture mode of the solder joint is transformed from ductile fracture to ductile-brittle mixed fracture. The shear strength is improved with appropriate Pb content; however, it will be decreased when the Pb content exceeds 22.46%.

Key words: ultra-low temperature; Pb content; aging; microstructure evolution; shear strength

Corresponding author: Wang Shanlin, Ph. D., Associate Professor, School of Aeronautical Manufacturing Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, P. R. China, E-mail: slwang70518@nchu.edu.cn