

文章编号: 1004-0609(2005)05-0688-06

微观压痕法测量 Sn-Ag-Cu 系无铅钎料的力学性能^①

王凤江¹, 钱乙余¹, 马 鑫²

(1. 哈尔滨工业大学 现代焊接生产技术国家重点实验室, 哈尔滨 150001;

2. 深圳市亿铖达工业有限公司, 深圳 518101)

摘 要: Sn-Ag-Cu 系合金是最有可能替代 Sn-Pb 钎料的无铅钎料。介绍了一种测量其力学性能的新方法, 即通过微压痕仪精确测量不同加载速率下压子的压入深度 h 与加载载荷 F 的关系来确定钎料的弹性模量 E 和蠕变速率敏感指数 m 。结果表明: 加载速率对钎料蠕变压痕 $F-h$ 曲线和压入深度有着重要的影响; Oliver-Pharr 方法确定的钎料弹性模量取决于卸载过程而与加载速率无关。基于压痕做功概念定义了压痕蠕变硬度和蠕变应变速率, 从而给出钎料的蠕变速率敏感指数。Sn-3.5Ag-0.75Cu 与 Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料蠕变压痕测试表明合金成分影响 Sn-Ag-Cu 系无铅钎料的力学性能。

关键词: 无铅钎料; 微压痕; 弹性模量; 蠕变速率敏感指数; Sn-Ag-Cu 系

中图分类号: TG 146.1

文献标识码: A

Measurement of mechanical properties of Sn-Ag-Cu series lead-free solder alloy by using micro-indentation

WANG Feng-jiang¹, QIAN Yi-yu¹, MA Xin²

(1. State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. Yik Shing Tat Industrial Co., Ltd., Shenzhen 518101, China)

Abstract: Sn-Ag-Cu series alloy is considered as the lead-free alternative to lead-tin alloys. A new method was introduced to measure the mechanical properties, i. e. modulus of elasticity and creep strain rate sensitivity by using depth-sensing micro-indentation with the influence of loading rates on load-displacement ($F-h$) relationship. The resulting indentation $F-h$ curves are loading-rate-dependent and have varying creep penetration depths during the same hold time. The derived modulus of elasticity values with Oliver-Pharr method from unloading curves are loading-rate-independent. The creep strain rate sensitivity can be determined from the relationship between the creep hardness and creep strain rate by the definition of "work of indentation". Also, micro-indentation tests on two Sn-3.5Ag-0.75Cu and Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder alloys show a slight influence of alloy composition on mechanical properties for Sn-Ag-Cu series solder.

Key words: lead-free solder; micro-indentation; modulus of elasticity; creep strain rate sensitivity; Sn-Ag-Cu series

SnPb 钎料(特别是 63Sn37Pb), 因具有低成本、优良的力学性能和焊接性能, 成为目前电子封装与组装最主要的钎焊材料。但是, 由于 Pb 对人

体及环境的危害, 欧盟已明确 2006 年 7 月 1 日以后在电子工业中禁止 Pb 的使用^[1]。因此, 为寻求 63Sn37Pb 共晶钎料的替代品, 近年来国际上开发

① 收稿日期: 2004-11-08; 修订日期: 2005-01-17

作者简介: 王凤江(1977-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 王凤江; 电话: 0769-6713876-181; E-mail: wangfj@hit.edu.cn

并研究了许多种无 Pb 钎料^[2~4], 主要集中在 Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Bi, Sn-Zn 等二元或三元的 Sn 基钎料成分内。很显然, 研究无 Pb 钎料的目的是不只是简单地提供一种替代品, 还需要保证无铅钎料的力学性能、焊接性能及其焊点的可靠性能能够与传统 63Sn37Pb 钎料相比。就钎料的机械性能而言, 一般采用标准拉伸和蠕变测试, 对于许多种类的无铅钎料的测试将相当费时又费钱。因此, 希望能够给出一种简便的方法来测量无铅钎料的力学性能。

微压痕测试为解决上述问题提供了可能。作为一种简单、高效的评价材料力学性能的手段, 压痕实验及其应用已有近百年的历史^[5]。通过压痕实验测量硬度和压入深度的加卸载关系, 获得材料的弹性模量、屈服应力及幂硬化指数等^[6]。近年来, 随着实验技术的发展和实验测量精度的提高, 人们可以在微米和纳米层次进行精细的压痕实验研究(即微压痕和纳米压痕)以获得重要的材料性能指标。因此, 压痕实验为研究无铅钎料的力学性能提供了一种有效的测试手段。

同时, 在进行钎料焊点的可靠性评价中, 钎料的蠕变特征是导致焊点内部产生裂纹和最终失效的根本原因^[7], 因此, 无铅钎料的基本力学性能包括弹性和粘塑性(蠕变)两部分, 对无铅钎料的压痕测试应包括压痕蠕变过程。微压痕测试过程中所得到的基本数据为载荷-位移($F-h$)曲线, 由于初始卸载曲线属于弹性卸载, Oliver-Pharr 方法通过分析卸载曲线的初始部分确定材料的弹性模量, 并得到了广泛的验证^[8, 9]; 材料的压痕蠕变实验及其 $F-h$ 曲线分析则还没有相应的标准, 目前压痕蠕变实验方法主要有恒载荷法^[10]、恒加载速率法^[11]、恒加载速率/载荷法^[12], 并且通过 $F-h$ 曲线分析得到材料的蠕变性能参数也没有合适的方法。由于钎料蠕变性能的应变速率相关性, 本文作者在钎料压痕过程中采用不同的加载速率到固定载荷, 然后采用恒载荷法进行压痕蠕变分析, 即恒加载速率-恒载荷相结合, 分析加载速率对压痕蠕变的影响, 并基于压痕蠕变做功的概念给出无铅钎料的蠕变性能参数。

1 实验

1.1 测试材料

实验选用两种不同成分的无铅钎料: Sn-3.5Ag-0.75Cu 及 Sn-3.0Ag-0.5Cu。Sn-Ag-Cu 无铅钎料系列由于有着合适的熔点(217~221℃)、良好

的可焊性能、优异的抗蠕变性能而最有可能成为替代传统 63Sn37Pb 钎料的标准无铅钎料^[13], 但是, 目前对 Sn-Ag-Cu 系无铅钎料共晶成分还存有争议^[14], 本研究所选择的两种 Sn-Ag-Cu 无铅钎料合金成分都在市场上得到了大程度的应用。所选择两种 Sn-Ag-Cu 系无铅钎料购买于日本千住金属公司, 试样尺寸为 20 mm × 20 mm × 12 mm。微压痕测试前对钎料进行机械抛光、3% 硝酸酒精腐蚀 2~3 s、超声波清洗以去除表面机械变形层及氧化膜。

1.2 测试步骤

实验所用压痕仪为日本 Akashi 公司的 MZT-4 型, 加载过程为载荷控制型, 压头采用金刚石 Berkovich 压子。

考虑到钎料合金的典型蠕变特征, 进行了压痕蠕变测试。测试过程中, 首先将 Berkovich 压子以 10 nm/s 的速度接触样品的表面, 然后测试分成 3 个阶段: 以恒定的加载速率压入样品, 直到达到预定最大载荷 F_m ; 在最大载荷 F_m 下保持 5 s 以进行蠕变; 卸载, 卸载时间为 1 s。

钎料合金属于非均质材料, 图 1 所示为 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料的低倍及高倍显微组织, 低倍条件下观察到钎料是由白色的 β -Sn 相基体和灰色的共晶相组成, 而共晶相在高倍显微条件下可看出是由 β -Sn 相和细条状的金属间化合物相交错分布的, X 射线衍射表明这些金属间化合物是 Cu_6Sn_5 和 Ag_3Sn 。由于相的颗粒大小达到微米数量级, 微压痕测试时当最大载荷采用纳米数量级时只会对钎料的单相进行压痕测试, 因此本压痕实验中采用大载荷, 最大载荷 F_m 为 500 mN, 微压痕实验证明钎料能够得到很好的均质响应, 而且其重复操作性良好。考虑到钎料合金的蠕变应变速率相关特征, 加载速率分别为 0.25, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 及 100 mN/s。

2 测量原理

无铅钎料的力学性能包括了弹性和粘塑性(蠕变), 具体关系式为

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_e + \dot{\epsilon}_v = \frac{\dot{\sigma}}{E} + A\sigma^n \quad (1)$$

式中 $\dot{\epsilon}$ 为总应变速率; $\dot{\epsilon}_e$ 为弹性应变速率; $\dot{\epsilon}_v$ 为蠕变应变速率; E 为弹性模量; n 为蠕变应力敏感指数; A 为材料常数; σ 为应力; $\dot{\sigma}$ 为应力变化速率。

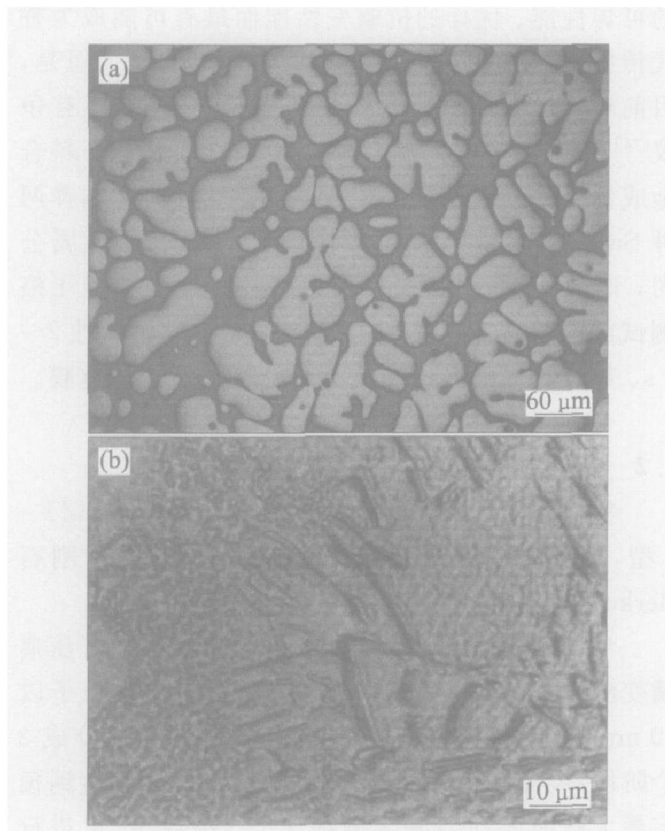


图 1 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料显微组织

Fig. 1 Microstructures of Sn-3.0Ag-0.5Cu lead-free solder with different magnifications

钎料微压痕实验所产生的结果为载荷—位移曲线, 这条曲线提供了丰富的信息用于材料力学性能的导出, 但首先需要给出曲线的物理分析手段。

2.1 弹性接触压痕分析—弹性模量(E)

图 2 所示为无铅钎料压痕测试所得到的典型载荷—位移曲线, 分为 3 部分: 加载过程、最大载荷保持过程及卸载过程。

Oliver-Pharr 法是比较普遍接受的确定弹性模量的一种方式, 即假设了卸载曲线的初始阶段为线性的。通过定义弹性接触刚度 S (如图 2 所示) 为卸载初始阶段卸载曲线的斜率, 给出了弹性模量的计算^[8, 9]:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{F_m}{S} \quad (2)$$

$$A = 24.5 h_c^2 \quad (3)$$

$$E_{\text{eff}} = \beta \sqrt{\frac{\pi}{2}} S \frac{1}{\sqrt{A}} \quad (4)$$

$$\frac{1}{E_{\text{eff}}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (5)$$

式中 h_c 为接触深度; $h_{\max}$ 为最大压入深度; ε 为取决于压子形状的常数 (对 Berkovich 压子, $\varepsilon = 0.72$); β 为压子非对称的修正系数 (对 Berkovich

压子, $\beta = 1.034$); A 为接触面积; E_{eff} 定义为有效弹性模量; E , ν 分别为实验材料的弹性模量和泊松比 (本文中钎料的值取为 0.3); E_i , ν_i 分别为压子材料的弹性模量和泊松比。结合方程 (2) ~ (4), 可以确定出实验材料的弹性模量。

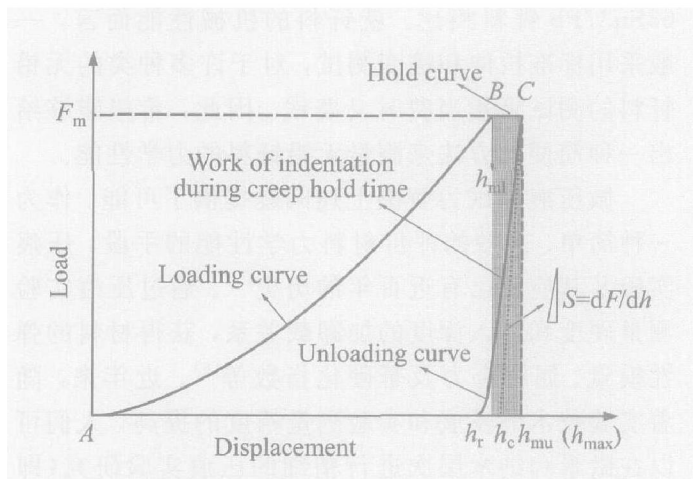


图 2 钎料合金的典型微压痕曲线

Fig. 2 Typical indentation load—depth curve for rate-dependent creep solder alloy

2.2 粘塑性(蠕变)压痕分析—蠕变速率敏感指数 ($m = 1/n$)

图 3 所示为 Sn-3.5Ag-0.75Cu 无铅钎料不同加载速率下的蠕变压痕曲线。随着加载速率的增加, 压痕蠕变所产生的位移也明显增加, 见图 3 中不同加载速率条件下最大载荷保持 5 s 时所产生的曲线。钎料的蠕变应变速率敏感指数可从载荷—位移

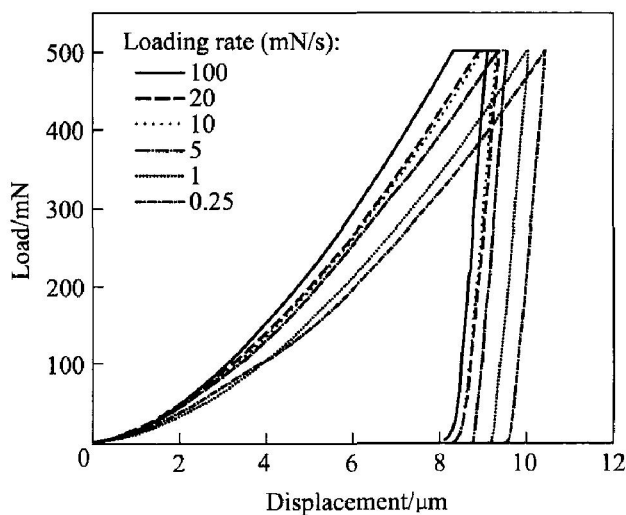


图 3 Sn-3.5Ag-0.75Cu 无铅钎料微压痕加载速率对压痕—位移曲线的影响

Fig. 3 Load—displacement indentation curves with different loading rates for Sn-3.5Ag-0.75Cu solder alloy

曲线的恒载荷段确定。本研究基于压痕做功这一特征去构建钎料合金的应力—应变关系, 从而得到指数 m , 图 2 中给出了压痕蠕变做功示意图。

根据 Stilwell 和 Tabor 的压痕做功概念^[15], 即压痕实验时加载载荷所做的功反映了材料受变体积 (压子一定时即压入深度) 的变化^[15, 16]。由于硬度反映了材料的应力特征, 本研究就采取了压痕过程最直接的硬度这一参数。因而, 最大载荷处保持一段时间所产生的蠕变过程中蠕变硬度可描述为

$$H_{cr} = \frac{W_{cr}}{\Delta V_{cr}} \quad (6)$$

W_{cr} 和 ΔV_{cr} 可分别表示为 (如图 4 所示):

$$W_{cr} = P_m(h_{mu} - h_{ml}) \quad (7)$$

$$\Delta V_{cr} = \frac{g}{3}(h_{mu}^3 - h_{ml}^3) \quad (8)$$

式中 g 为 Berkovich 压子的形状因子 (取 24.56); H_{cr} 为蠕变硬度; W_{cr} 为蠕变做功; ΔV_{cr} 为蠕变变形体积; h_{ml} 为加载到最大载荷处位移; h_{mu} 为初始卸载点位移。

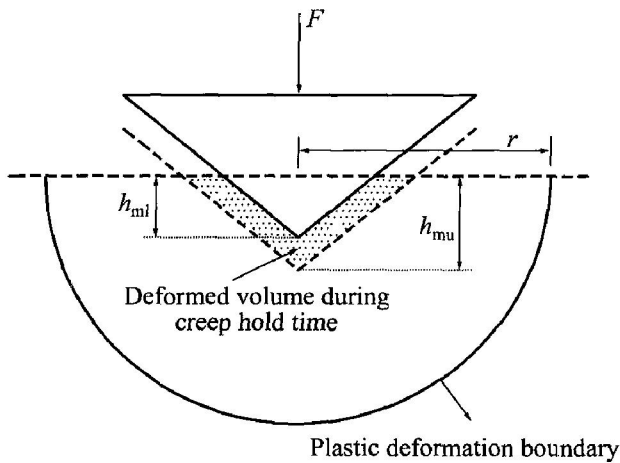


图 4 压痕测试过程中蠕变做功示意图

Fig. 4 Schematic of creep deformed volume during hold time in indentation test

同时, 对于压痕蠕变应变, 如图 4 所描述硬度测试时存在一半球形 Johnson 弹塑性边界^[17], 即整个测试过程中材料所发生的塑性变形都处于半球之内, 半球之外则为纯弹性。塑性区半径 c 可表示为

$$c = \left[\frac{3F_m}{2\pi\alpha_y} \right]^{1/2} \quad (9)$$

式中 α_y 为屈服强度 ($\alpha_y = H/3.0$ ^[18])。在给定加载速率及 F_m 情况下, H_{cr} 一定, 所产生的塑性半球也就固定。从而可以定义蠕变过程中的应变:

$$\dot{\epsilon}_{cr} = \frac{\Delta V_{cr}}{V_p} \frac{1}{\Delta t} = \frac{3\Delta V_{cr}}{\pi c^3} \frac{1}{\Delta t} \quad (10)$$

式中 V_p 为塑性变形体积; Δt 为蠕变时间, 本实验中钎料压痕蠕变时间均为 5 s。

根据上述分析, 通过 $F-h$ 曲线可以描述不同加载速率条件下的 $\ln H$ 和 $\ln \dot{\epsilon}_{cr}$ 的线性关系, 从而得到钎料合金的应力敏感指数 n , 钎料的蠕变应变速率敏感指数 $m = 1/n$ 。

3 结果与分析

从图 3 所给出的不同加载速率下 Sn3.5Ag-0.75Cu 钎料蠕变压痕 $F-h$ 曲线, 结合图 2 可以看出, 曲线中包括 3 个重要的位移点: h_{ml} , h_{mu} , h_r (剩余位移), 同时还有蠕变深度 $\Delta h (= h_{mu} - h_{ml})$ 。图 5 所示为 Sn3.5Ag-0.75Cu 和 Sn3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料的 Δh , h_{ml} 和 h_{mu} 与加载速率的关系。可以发现, 它们都遵循共同的规律, 即在恒定的加载速率条件下随着压入载荷的增加, 压入深度呈非线性

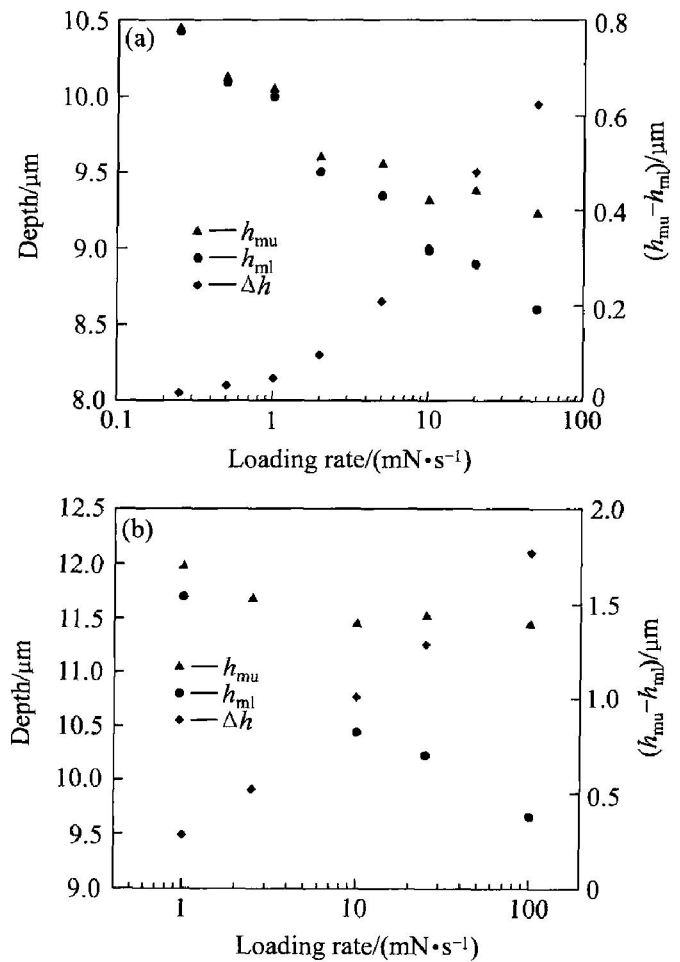


图 5 SnAg-Cu 系列钎料蠕变压痕
加载速率对压入深度的影响

Fig. 5 Effects of loading rate on penetration depth for Sn-Ag-Cu lead-free solder alloys
(a) —Sn3.5Ag-0.75Cu; (b) —Sn3.0Ag-0.5Cu

增加, 当达到最大载荷 F_m 保持一段时间时, 由于蠕变的作用压入深度继续增加, 且增加的程度取决于加载速率。另一方面, 在相同载荷条件下, 压痕实验时加载过程中所产生的压痕深度 (h_m) 随加载速率的增加而降低, 相反最大载荷处所产生的蠕变深度 (Δh) 则随加载速率的增加而增加。

由方程 (6) 和 (10) 可以分别计算出不同加载速率下的蠕变应变速率及蠕变硬度。图 6 所示为蠕变应变速率与蠕变硬度的关系。可以看出它们的对数值呈线性关系, 从而确定出 Sn-3.5Ag-0.75Cu 和 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料的蠕变应变速率敏感指数 m 分别为 0.086 0 和 0.111 1, 其中 Sn-3.5Ag-0.75Cu 无铅钎料的应力敏感指数 n 为 11.63, 接近于文献 [19] 中所给出的值 ($n=12$)。同时, 由方程 (4) 和 (5) 可以计算出不同加载速率下对应微压痕曲线的弹性模量 (图 6), 可以看出, 钎料的弹性模量不受压痕加载条件的影响, 而只取决于卸载曲线的

初始部分, 所确定的 Sn-3.5Ag-0.75Cu 和 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料弹性模量分别为 12.0 GPa 和 9.3 GPa。另一方面, 测试也表明了不同成分的 Sn-Ag-Cu 系列无铅钎料间的力学性能还是存在着差别。由图 1 中钎料的显微组织可看出, 合金元素 Ag 和 Cu 在钎料中以金属间化合物形式弥散分布于 Sn 基体内, 这种弥散分布的金属间化合物相能增加钎料的硬度及其抗蠕变能力, Ag 和 Cu 元素含量的提高导致金属间化合物相含量的增加, 也就提高了钎料的弹性模量和应力敏感指数。

4 结论

1) 微压痕仪具有很高的位移和载荷分辨率, 为考察无铅钎料的力学性能提供了一种新的手段。用该法测量钎料的弹性和粘塑性 (蠕变) 性能, 不但方法简单, 对样品尺寸要求不高, 而且测量精度高。

2) Sn-Ag-Cu 系无铅钎料的蠕变微压痕测试表明, 加载速率对压痕 $F-h$ 曲线及其蠕变特征有显著影响。随着加载速率的增加, 加载过程所产生的压痕深度降低; 相反, 恒载过程所产生的蠕变深度增加。

3) Oliver-Pharr 方法对压痕 $F-h$ 卸载曲线的分析给出了钎料的弹性模量。Sn-3.5Ag-0.75Cu 和 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料的弹性模量分别为 12.0 GPa 和 9.3 GPa, 并且均与加载速率无关。

4) 基于压痕 $F-h$ 恒载蠕变曲线提出压痕做功概念, 由不同加载速率下的蠕变硬度和蠕变应变速率关系给出了钎料蠕变应变速率敏感指数, Sn-3.5Ag-0.75Cu 和 Sn-3.0Ag-0.5Cu 无铅钎料的蠕变应变速率敏感指数分别为 0.086 0 和 0.111 1。

5) 对 Sn-Ag-Cu 系无铅钎料而言, 由于合金元素 Ag 和 Cu 是以金属间化合物相形式存在, Ag 和 Cu 含量的变化会导致钎料力学性能发生变化。

REFERENCES

- [1] Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment [J]. Official Journal of the European Union, 2003, L37: 19-23.
- [2] Glazer J. Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly [J]. International Materials

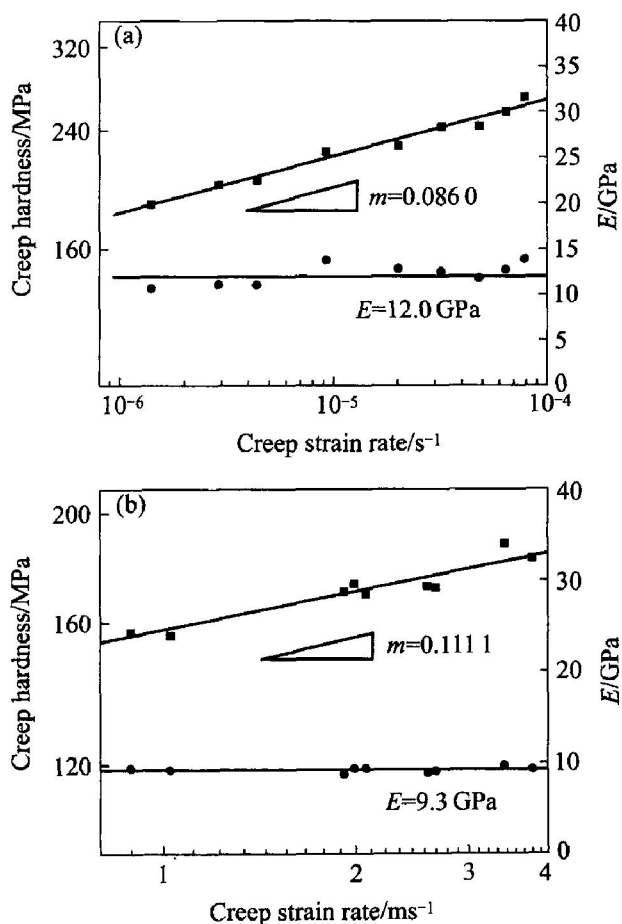


图 6 Sn-Ag-Cu 无铅钎料压痕蠕变应变速率敏感指数与弹性模量的导出

Fig. 6 Derived values of creep strain rate sensitivity and modulus of elasticity for Sn-Ag-Cu lead-free solders alloys
(a) —Sn-3.5Ag-0.75Cu; (b) —Sn-3.0Ag-0.5Cu

- Reviews, 1995, 40: 65 - 93.
- [3] Abtew M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Mater Sci Eng Reports, 2000, 27: 95 - 141.
- [4] Suganuma K. Advances in lead-free electronics soldering[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5: 55 - 64.
- [5] Tabor D. Indentation hardness: Fifty years on a personal view[J]. Philo Mag A, 1996, 74(5): 1207 - 1212.
- [6] Suresh S, Alcalá J, Giannakopoulos A E. Spherical indentation of compositionally graded materials: Theory and experiments[J]. Acta Materialia, 1997, 45(4): 1307 - 1321.
- [7] Lau J H. Solder Joint Reliability: Theory and Application[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1991. 85 - 93.
- [8] Oliver W C, Pharr G M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments[J]. J Mater Res, 1992, 7: 1564 - 1583.
- [9] Bolshakov A, Pharr G M. Influences of pileup on the measurement of mechanical properties by load and depth sensing indentation techniques[J]. J Mater Res, 1998, 13(4): 1049 - 1058.
- [10] Mayo M J. Nanoindentation of nanocrystalline ZnO [J]. J Mater Res, 1992, 7(4): 973 - 979.
- [11] Mayo M J, Nix W D. Micro-indentation study of superplasticity in Pb, Sn, and Sn-38wt% Pb[J]. Acta Metall, 1988, 36(8): 2183 - 2192.
- [12] Lucas B N, Oliver W C. Indentation power-law creep of high-purity indium[J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30A: 601 - 610.
- [13] Richards B P, Levoguer C L, Hunt C P, et al. An Analysis of the Current Status of Lead-free Soldering [R]. NPL and ITRI Report, 1999.
- [14] Ohnuma I. Phase equilibria and the related properties of Sn-Ag-Cu based Pb-free solder alloys[J]. J Electron Mater, 2000, 29: 1137 - 1144.
- [15] Stilwell N A, Tabor D. Elastic recovery of conical indentations[J]. Proc Phys Soc, 1961, 78: 169 - 179.
- [16] Tuck J R, Korsunsky A M, Bull S J, et al. On the application of the work-of-indentation approach to depth-sensing indentation experiments in coated systems[J]. Surf Coat Technol, 2001, 137: 217 - 224.
- [17] Johnson K L. The correlation of indentation experiments[J]. J Mech Phys Solids, 1970, 18: 115 - 126.
- [18] Tabor D. Hardness of Metals[M]. London: Oxford University Press, 1951. 38 - 43.
- [19] Wiese S, Meusel E, Wolter K J. Microstructural dependence of constitutive properties of eutectic SnAg and SnAgCu solders[A]. 53rd ECTC[C]. 2003. 197 - 206.

(编辑 陈爱华)