

稀土元素 Pr 对 Ag 基焊料组织与性能的影响

张亮^{1,2}, 龙伟民¹, 钟素娟¹, 王蒙¹, 董宏伟¹

(1. 郑州机械研究所有限公司, 河南 郑州 450001)

(2. 江苏师范大学 机电工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要: Ag 基焊料因其良好的加工性能和力学性能成为硬钎焊主要连接材料之一, 研究了稀土元素 Pr 对 BAg30 焊料组织和性能的影响。结果表明: 微量的稀土元素 Pr 可以促使焊料的熔化温度提高约 3 °C, 提高焊料在钢板表面的润湿铺展面积, 显著提高焊点的抗剪切强度, 但是过量的稀土元素会降低焊料的润湿性和焊点抗剪切强度。通过优化分析证实稀土元素 Pr 的最佳添加量 (质量分数) 为 0.12% 左右。对 BAg30-xPr 焊料 SEM 组织分析, 发现稀土元素 Pr 含量 ≤ 0.12%, 显著细化焊料基体组织, 当稀土元素含量大于 0.12%, 焊料的组织就被显著地粗化。对 BAg30-1.0Pr 焊料进行元素分析, 证实元素在焊料内部均匀分布, 存在 PrCu₆ 相。

关键词: Ag 基焊料; 润湿性; 抗剪切强度; 微观组织

中图分类号: TG454

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)10-3905-05

随着人们对环境保护的要求越来越高, 工业界因为铅、镉的毒性致使含铅软焊料和含镉硬焊料被广泛关注, 欧盟及欧洲议会实施了 2 项指令 (WEEE/RoHS) 禁止铅、镉等在电子和电器领域的应用^[1-3], 主要目标是减少电器及电子设备的废弃物并建立回收及再利用, 降低含铅、镉等电器及电子设备在废气、掩埋以及焚烧时对人体及环境可能造成的危害与冲击。在电器及电子设备中, 铅和镉主要存在于焊点中, 主要是因为焊接时采用的含铅或含镉焊料, 加热固化铅和镉存在于焊点中。因此需要剔除焊料中的有毒元素, 环保型无铅、无镉焊料的研究成为焊接材料领域的重要研究课题。

含镉银焊料在紫铜、黄铜、碳钢、不锈钢以及镍合金等金属材料焊接中广泛应用, 表现出较好的流动性, 接头强度高, 焊缝表面光泽性较好, 例如应用较为广泛的 BAg35CuZnCd、BAg40CuZnCd 及 BAg50CuZnCd 等含镉银焊料。因为有毒元素镉的存在, 镉可以降低焊料的熔化温度, 缩小熔化温度区间, 保持较高的力学性能和润湿性, 易于实现钎焊互连工艺。但是镉的毒性也抑制了含镉银焊料的广泛应用, 高性能无镉银焊料的开发成为焊接材料的一个热点。Ag17CuZnSn 焊料中添加 Ga 和 Ce 耦合, 焊料的润湿性和焊点抗剪切强度得到明显改善, 另证实 Ce₂₀(Ag,Cu)₄₀Sn₄₀ 相形

成^[4]。S 元素的存在可以富集在焊料表面以及扩散在焊料内部, 严重降低焊料的抗拉强度以及降低焊料的润湿性, S 元素会与 Cu、Zn、Ag 反应形成金属间化合物^[5]。In 添加可以降低 AgCuZn 焊料的固-液相线温度, 提高焊料润湿性, 因为 In 的固溶强化作用致使焊点力学性能得到显著提高^[6]。Ca 的添加会细化 AgCuZn 焊料微观组织, 会缩小固-液相线温度区间, 但会降低焊料在 316LN 不锈钢上的铺展性能^[7]。20AgCuZnSnP 焊料中添加 La 元素, 0.1%~0.3%La 可以显著提高焊料在 321 不锈钢和铜基板上的润湿性, 0.1%~0.5%La 可以提高焊点抗剪切强度, 但是过量的 La 会降低焊料的润湿性和焊点抗剪切强度^[8]。

稀土元素作为金属材料的“维他命”^[9], 常用于金属材料改性。本工作选择在银焊料中添加稀土元素 Pr, 研究 Pr 对银焊料润湿性、熔化特性和焊点力学性能的影响, 同时分析稀土元素 Pr 对 BAg30 焊料微观组织的影响, 获得最优的焊料成分, 为 Ag 基焊料的研究提供数据支撑。

1 实验

本研究中制备的焊料成分如表 1 所示, 选择纯度为 99.99% 的 Ag、Zn 和 Sn 粉末, 以及 Cu-Pr 合金, 充分混合, 在真空炉 (830 °C) 中充分搅拌制备成不

收稿日期: 2021-10-26

基金项目: 先进焊接与连接国家重点实验室开放课题重点项目 (AWJ-19Z04)

作者简介: 张亮, 男, 1984 年生, 博士, 教授, 江苏师范大学机电工程学院, 江苏 徐州 221116, 电话: 0516-83500680, E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn

表 1 BAg30-xPr 焊料合金的成分

Table 1 Composition of BAg30-xPr filler metals (wt%)

Metal No.	Ag	Zn	Sn	Pr	Cu
1	30	31	1	0	Bal.
2	30	31	1	0.01	Bal.
3	30	31	1	0.05	Bal.
4	30	31	1	0.12	Bal.
5	30	31	1	0.5	Bal.
6	30	31	1	1.0	Bal.

同成分的银基焊料。采用 DTA 技术分析焊料的固、液相线温度。

根据国家标准 GB/T113634-2008《焊料润湿性试验方法》，研究 Ag 基焊料在钢基板表面的润湿铺展性能。钢基板尺寸为 40 mm×40 mm×3 mm，选择 850 °C 加热 2 min。采用 Image 软件计算 Ag 基焊料固化后的润湿铺展面积。

选择搭接试验分析 BAg30 焊点的力学性能，母材为 Q235 钢，采用真空炉对搭接样品进行钎焊，采用 SANS UTM 型万能试验机测试焊点的力学性能。为分析稀土元素 Pr 对 BAg30 焊料内部组织影响，经过剖面、打磨、抛光等程序制成焊料样品，采用(NH₄)₂S₂O₈+H₂O 溶液进行腐蚀，采用扫描电镜 SEM 分析焊料组织，EDS 分析元素分布。

2 结果与讨论

2.1 润湿性

焊接过程中形成的焊点对产品的可靠性产生很大的影响，而润湿性则对焊点的形成至关重要，因而润湿性是评价焊料的重要指标之一^[10]。图 1 为不同稀土元素 Pr 对 BAg30 焊料润湿铺展面积的影响数据，证明了添加稀土元素 Pr 的影响规律。发现添加微量的稀土元素 Pr 会明显提高焊料的铺展面积，当稀土元素 Pr 添加量（质量分数）为 0.12%时，润湿铺展面积达到最大值，提高的幅度达 10%以上，当进一步增加稀土元素 Pr 含量，焊料的润湿铺展面积明显降低。当稀土元素 Pr 添加量为 1.0%时，尽管焊料的润湿铺展面积有明显的下降，但是相对不含稀土元素的焊料而言，润湿铺展面积仍然明显较高，提高幅度为 3.5%。从图 1 可以看出稀土元素 Pr 的影响规律是“先增加-后减小”，稀土元素 Pr 添加痕量时即可产生积极的改善作用，该规律与 Gao^[11]研究的电子封装用低温 Sn 基焊料 Sn3.8Ag0.7Cu-xPr 的润湿铺展面积分布规律相同，仅在稀土元素 Pr 的最佳添加量不同。为了进一步解释稀土元素 Pr 在 BAg30 焊料润湿铺展中的影响机制，选取 Young 方程来解释稀土元素的影响。

根据 Young 方程，如式（1）所示：

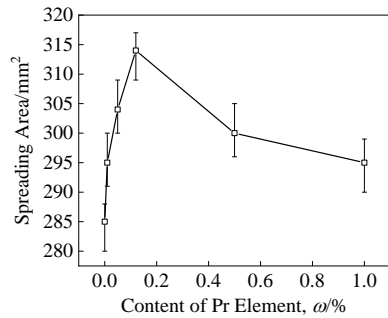


图 1 稀土元素 Pr 对 Ag 基焊料润湿铺展面积的影响

Fig.1 Effect of rare earth Pr on the spreading area of Ag filler metal

$$\gamma_{gs} = \gamma_{ls} + \gamma_{gl} \cos \theta \quad (1)$$

其中， γ_{ls} 表示液-固表面张力， γ_{gs} 表示气-固表面张力， γ_{gl} 表示气-液表面张力， θ 为润湿角。

在 BAg30 焊料加热成为液态的过程中，痕量稀土元素 Pr 的添加可以起到很好的抗氧化作用，将会明显降低液态焊料的表面张力，即 γ_{gl} ，根据式(1)，可以得到减小的 θ 值，表明焊料和基板之间的润湿角会减小，从而说明焊料的润湿性得到明显提高；但是当稀土元素 Pr 添加过量时，因为大块的稀土相（稀土氧化物以及稀土金属间化合物）的出现，会提升焊料的表面张力，故而润湿角增加会降低焊料的润湿性。

2.2 熔化温度

BAg30 焊料焊接温度取决于熔化温度，因此需要对 BAg30-xPr 焊料的熔化温度进行测试。图 2 为稀土元素 Pr 对 BAg30 焊料熔化温度影响的数据分布，可以看出随稀土元素 Pr 的添加，焊料固-液相线温度增加较小，变化在约 3 °C 范围之内，因此在 BAg30-xPr 焊料焊接时，可以采用相同焊接峰值温度。

2.3 力学性能

焊点在设备中承担着机械连接和支撑的作用，因此力学性能是研究焊料及焊点的重要指标之一。图 3 为搭接 BAg30-xPr 焊点抗剪切强度数据图，可以看出

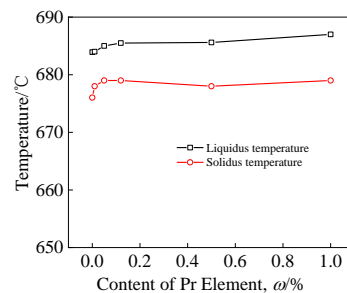


图 2 稀土元素 Pr 对 Ag 基焊料熔化温度的影响

Fig.2 Effect of rare earth Pr on the melting temperature of Ag filler metal

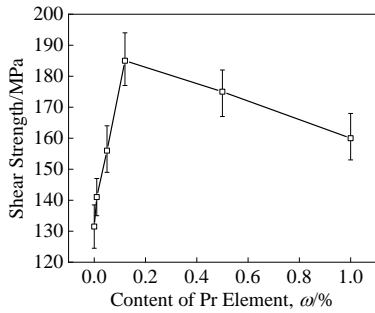


图 3 稀土元素 Pr 对 Ag 基接头抗剪切强度的影响

Fig.3 Effect of rare earth Pr on the shear strength of Ag brazed joints

添加微量的稀土元素 Pr，焊点的抗剪切强度得到明显的提高，当稀土元素 Pr 的含量在 0.12% 附近时，焊点抗剪切强度达到峰值，相对 BAg30 焊点，提高 40.6%。当稀土元素 Pr 添加量超过 0.12%，焊点的抗剪切强度明显下降。当稀土添加量达到 1.0% 时，焊点抗剪切强度相对 BAg30 焊点提高 21.7%。

对焊料的润湿性研究证实 0.12% 稀土元素 Pr 可以显著提高焊料的润湿性，焊料的润湿铺展面积增加，则焊料与母材的接触面积增加，焊点剪切破坏则需要更大的剪切力，因此焊点的抗剪切强度明显增加。另外，根据图 4 的 Pr-Ag-Sn 相图^[12]和图 5 的 Pr-Cu-Sn 相图^[13]，可以发现 Pr 会与 Sn、Ag 和 Cu 发生反应形成金属间化合物颗粒，当稀土元素添加较少时，金属间化合物颗粒的尺寸较小，符合“第二相颗粒强化”理论。当稀土元素含量添加过量，金属间化合物颗粒的尺寸增大，会明显降低颗粒强化的作用。

根据 Hall-Petch 公式，材料屈服强度与材料晶粒尺寸遵循式(2)的关系，材料临界剪切应力与第二相颗粒尺寸遵循式(3)关系，由于稀土元素 Pr 的添加，会明显细化焊点的微观组织和金属间化合物颗粒，另外会生成细小的稀土相颗粒，因此式(2)中的晶粒尺寸 d 和式(3)中的颗粒半径 r 会明显减小，而式(2)中的颗粒

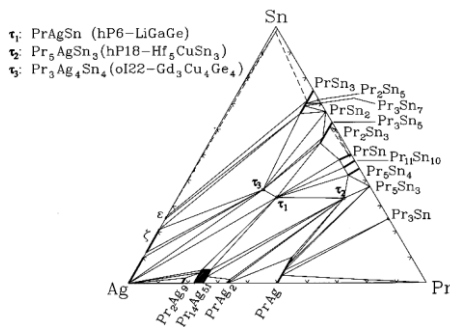


图 4 Pr-Ag-Sn 相图

Fig.4 Phase diagram of Pr-Ag-Sn (400 °C)^[12]

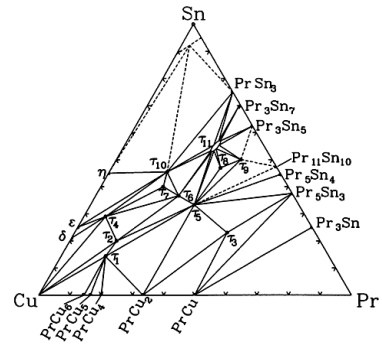


图 5 Pr-Cu-Sn 相图

Fig.5 Phase diagram of Pr-Cu-Sn (400 °C)^[13]

体积分数 f 会明显增加，因此会导致屈服应力 σ_s 和临界剪切应力 $\Delta\tau$ 的增加，因此在理论上说明了稀土元素 Pr 的添加会提高焊点的力学性能。

$$\sigma_s = \sigma_i + k_y d^{-1/2} \tag{2}$$

其中， σ_s 为屈服应力， σ_i 为作用在位错上的摩擦力， k_y 为度量晶界对强化贡献的大小的钉扎常数， d 为晶粒尺寸。

$$\Delta\tau \propto \frac{Gb f^{\frac{1}{2}}}{r} \ln\left(\frac{2r}{r_0}\right) \approx a f^{\frac{1}{2}} r^{-1} \tag{3}$$

其中， $\Delta\tau$ 为临界剪切应力， G 为切变模量， b 为柏氏矢量， f 为颗粒体积分数， a 为材料常数， r 为颗粒半径， r_0 为位错核半径。

2.4 微观组织

微量的稀土元素 Pr 颗粒显著改善 BAg30 焊料的润湿性和焊点剪切强度。选取不同成分 BAg30-xPr 焊料进行微观组织分析，图 6 为 BAg30-xPr 焊料的 SEM 组织，对于 BAg30 焊料，微观组织中包含 Ag 基固溶体、Cu 基固溶体以及 CuZn 金属间化合物相。随着稀土元素 Pr 的增加，微观组织得到一定的细化，特别是当稀土元素 Pr 含量为 0.12% 时，焊料组织得到最大程度的细化，为最佳添加量，这一结果和图 3 焊点抗剪切强度较为符合，如图 6d 所示。当稀土元素 Pr 含量为 0.5% 和 1.0% 时，微观组织进一步粗化。在含石墨烯的 Sn-58Bi 焊点的研究中^[14]，也发现了类似的现象，焊点获得最大抗剪切强度时，焊点的微观组织也是相对最为细小的。

为了更好地分析焊料的显微组织，选取 BAg30-1.0Pr 焊料组织进行 EDS 元素面扫描，如图 7 所示，Ag、Zn、Cu、Sn 和 Pr 在焊料内部均匀分布，并未发现元素的明显团聚。另外发现 Cu 和 Pr 的元素

分布位置一致，结合 Pr-Ag-Sn 和 Pr-Cu-Sn 相图，说明稀土元素 Pr 的添加主要是形成以 Pr-Cu 为主的金属间化合物，主要为 PrCu₆ 相。结合本研究采取的焊料的制备方法，采用 Ag、Zn 和 Sn 粉末，以及 Cu-Pr 合金，也进一步解释了 Pr 优先与 Cu 反应形成 PrCu₆ 金属间化合物。图 8 为由 EDS 分析得到的 Ag 基固溶体附近局部区域元素含量，可以看出包含焊料的所有元

素。叶焕^[15]在开展 Sn-Zn-Ga-Pr 焊料制备中，原材料为 Sn-Pr 中间合金、Sn、Zn 和 Ga，在焊料内部发现了 PrSn₃ 相，本实验中采用 Cu-Pr 中间合金，焊料中出现 PrCu₆ 相，也进一步说明焊料内部的稀土相和制备的中间合金有直接关系。无疑，制备中间合金可以为了获得不同性能以及不同微观组织的焊料研究提供新的思路。

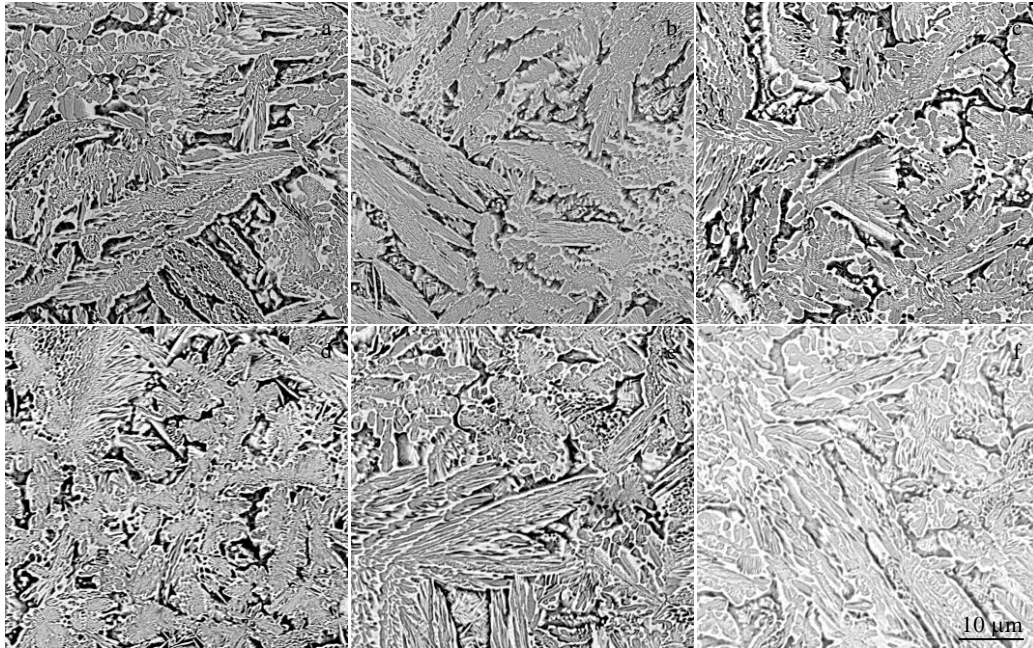


图 6 BAg30-xPr 焊料 SEM 微观组织

Fig.6 SEM microstructures of BAg30-xPr filler metals: (a) x=0, (b) x=0.01, (c) x=0.05, (d) x=0.12, (e) x=0.5, and (f) x=1.0

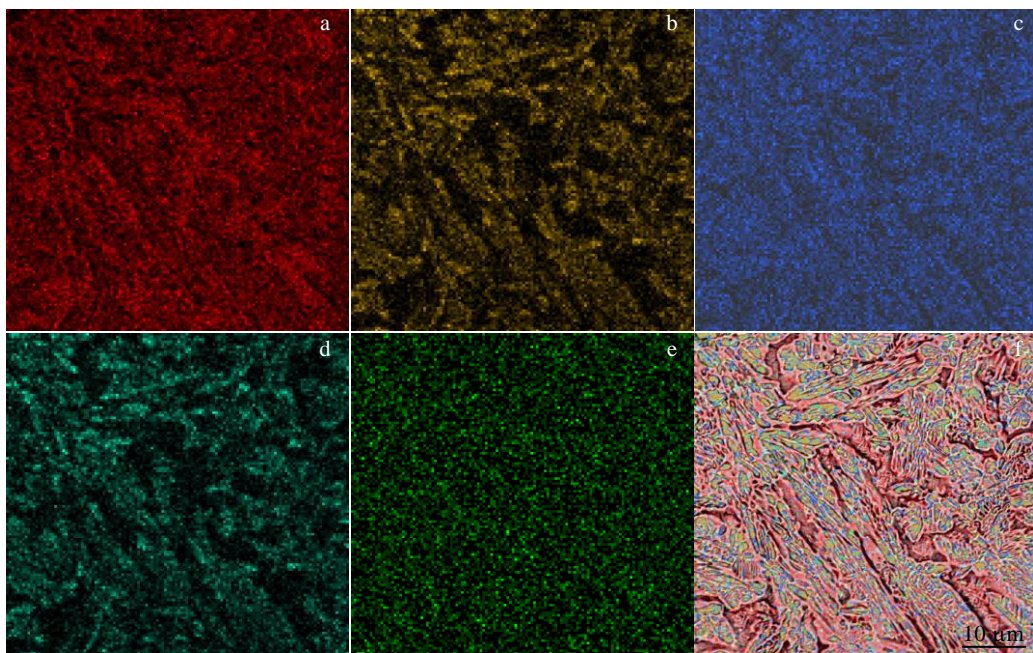


图 7 BAg30-1.0Pr 焊料内部元素分布

Fig.7 Elements mappings of BAg30-1.0Pr filler metal: (a) Ag, (b) Cu, (c) Zn, (d) Pr, (e) Sn, and (f) all elements mapping

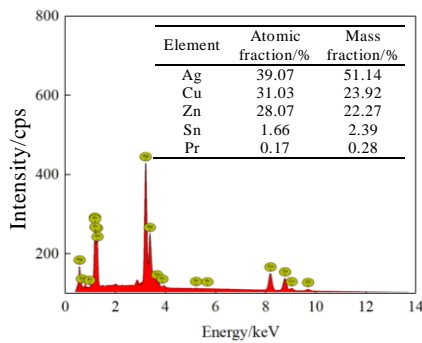


图8 EDS分析的BAg30-1.0Pr焊料元素含量

Fig.8 Elements contents of BAg30-1.0Pr filler metal analyzed by EDS

3 结论

1) 微量的稀土元素Pr颗粒显著提高BAg30焊料的润湿性,当稀土元素添加量为0.12%时,润湿铺展面积达到最大值,提高幅度为10%以上。稀土含量为1.0%时,润湿铺展面积提高3.5%。

2) 稀土元素Pr对BAg30焊料熔化温度影响较小,熔化温度提高约3℃。稀土元素Pr可以显著提高BAg30焊点抗剪切强度,提高最大幅度为40.6%。

3) 稀土元素Pr可以明显细化BAg30焊料微观组织,Pr在焊料内部主要以PrCu₆相的形式存在,综合证实稀土元素Pr的最佳添加量为0.12%。

参考文献 References

- [1] Zhang L. *Journal of Manufacturing Processes*[J], 2021, 66: 651
 [2] Zhang L, Tu K N. *Materials Science & Engineering R-Reports*[J], 2014, 82: 1
 [3] Xiong M Y, Zhang L. *Journal of Materials Science*[J], 2019,

54(2): 1741

- [4] Ma Chaoli, Xue Songbai, Wang Bo *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(1): 91
 [5] Chen Y, Yun D, Sui F F *et al. Materials Science and Technology*[J], 2013, 29(10): 1267
 [6] Ma Chaoli(马超力), Xue Songbai(薛松柏), Zhang Tao(张涛) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2017, 46(9): 2565
 [7] Bao Li(鲍丽), Long Weimin(龙伟民), Zhang Guanxing(张冠星) *et al. Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2012, 33(12): 57
 [8] Li Z R, Cao J, Liu B *et al. Science and Technology of Welding and Joining*[J], 2010, 15(1): 51
 [9] Hao Hu(郝虎), Li Guangdong(李广东), Shi Yaowu(史耀武) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2009, 38(5): 866
 [10] Zhang Liang(张亮), Long Weimin(龙伟民), He Peng(何鹏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(12): 4336
 [11] Gao L L, Xue S B, Zhang L *et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2010, 21: 910
 [12] Mazzone D, Riani P, Zanichchi G *et al. Intermetallics*[J], 2002, 10: 801
 [13] Riani P, Mazzone D, Marazza R *et al. Intermetallics*[J], 2000, 8: 259
 [14] Jiang Nan, Zhang Liang, Xu Kaikai *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(7): 2293
 [15] Ye Huan(叶焕). *Thesis for Doctorate(博士论文)*[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2013

Effect of Rare Earth Pr on the Microstructure and Properties of Ag Based Filler Metal

Zhang Liang^{1,2}, Long Weimin¹, Zhong Sujuan¹, Wang Meng¹, Dong Hongwei¹

(1. Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering Co., Ltd, Zhengzhou 450001, China)

(2. School of Mechatronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, China)

Abstract: Due to the perfect processing property and sufficient mechanical performance, Ag based filler metal is one of the main jointing materials for brazing. The effect of rare earth Pr on the microstructure and properties of BAg30 filler metal was investigated. The results show that a trace amount of rare earth Pr can increase the melting temperature with ~3 °C, improve the wetting spreading area of filler metal on the surface of steel substrate and obviously increase the shear strength of brazed joint. But excessive rare earth Pr would decrease the wettability and shear strength. Based on the content optimization analyze of rare earth Pr, it is found that the optimal addition amount of rare earth Pr is about 0.12%. With the observation of SEM microstructure, it is indicated that the addition of rare earth Pr (≤0.12%) can refine the microstructure of filler metal. When the content of Pr is more than 0.12%, the microstructure will be coarsening obviously. The elements mapping of BAg30-1.0Pr filler metal demonstrates the uniform distribution of elements and the precipitation of PrCu₆ phase.

Key words: Ag based filler metal; wettability; shear strength; microstructure

Corresponding author: Zhang Liang, Ph. D., Professor, School of Mechatronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou 221116, P. R. China, Tel: 0086-516-83500680, E-mail: zhangliang@jsnu.edu.cn