

热解还原法制备镀镍 ZrO_2 增强低银 SnAgCu 系复合钎料及其钎焊

吴咏锦¹, 张柯柯^{1,2}, 吴婉¹, 王冰莹¹, 高一杰¹, 刘鹏¹

(1. 河南科技大学 材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属新材料与先进加工技术省部共建协同创新中心, 河南 洛阳 471023)

摘要: 采用热分解-还原法制备镀镍 ZrO_2 增强相, 粉末冶金法制备镀镍 ZrO_2 增强 Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料, 研究了 ZrO_2 纳米颗粒表面金属化以及其对 Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料的微观结构、材料性能及钎焊接头的影响。结果表明: 经机械预处理的 ZrO_2 粒径减小、团聚降低; 采用热分解-还原法成功地制备出了镀镍 ZrO_2 增强相, Ni 粒子以 8~11 nm 间距均匀附着于 ZrO_2 表面, $ZrO_2(\bar{1}02)$ 和 $Ni(11\bar{1})$ 界面呈半共格关系; 添加适量镀镍 ZrO_2 对 Ni/ ZrO_2 -Sn1.0Ag0.5Cu 复合材料的电阻率影响不大, 提高了润湿性和抗拉强度, 在镀镍 ZrO_2 增强相添加质量分数为 0.7% 时 Ni/ ZrO_2 -Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料抗拉强度、钎焊接头抗剪切强度均达峰值, 较基体材料提高了 43.3%、45%。随着 Ni- ZrO_2 增强相的添加, 复合钎料钎焊接头的断裂位置由界面 IMC 层向过渡区的近钎缝侧移动, 断裂机制由韧-脆混合断裂逐渐转为韧窝为主的韧性断裂。

关键词: 镀镍 ZrO_2 ; Sn1.0Ag0.5Cu; 复合钎料; 力学性能; 钎焊接头

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2876-09

SnAgCu 系无铅钎料由于其良好的综合性能被认为是 SnPb 系钎料最佳替代品之一^[1-2], 常用于 Ball Grid Array (BGA)、Chip Scale Package (CSP) 中作为互连钎料。在更为严苛的环境趋势及经济性条件下, 现代微电子器件的小型化和多功能化的需求要求钎料应具有优越的机械性能, 传统的 SnAgCu 系无铅钎料已无法满足微电子连接产品的需求^[3-5], 从而亟需开发一种新型的高强低银无铅复合钎料。

为了改善传统 SnAgCu 系钎料的性能, 目前研究人员主要通过微合金化和添加纳米颗粒 2 种方法来提升无铅钎料的性能^[6]。微合金化是通过向钎料中添加微量合金元素进而提高钎料的某一或者综合性能, 如稀土元素可改善钎料的综合性能^[7-9], 但仍不能满足快速工业发展及苛刻工况下新型钎料的需求^[10-12]; 纳米颗粒强化通过加入增强相制备复合钎料, 利用纳米粒子的特殊性质改善复合钎料的组织性能^[13-14], 如碳基纳米材料、金属纳米颗粒或纳米陶瓷^[15-16]增强复合钎料, 其中纳米陶瓷材料由于其较稳定的物理化学性能作为增强相掺杂是一种有较高吸引力的、可行的方法, 成为电子封装领域中值得关注的研究课题^[17-19]。El-Daly^[20]研究了纳米 SiC 对 SnAgCu 系钎料的微观组织和力学性能的影响, 结果表

明适量的 SiC 纳米粒子使得 β -Sn 晶粒尺寸得到细化, 复合钎料润湿性提高。Sun 等^[21]研究发现添加 SnO_2 颗粒有效细化了 Sn1.0Ag0.7Cu-xSnO 复合钎料的 β -Sn 晶粒并减小了 Cu_6Sn_5 的尺寸。Wu 等^[22]制备了纳米 Al_2O_3 颗粒增强 Sn0.3Ag0.7Cu 复合钎料, 与普通 Sn0.3Ag0.7Cu 钎料相比, 适量的纳米 Al_2O_3 使得钎料基体的微观结构得到细化, 界面 IMC 层的厚度减小, 复合钎料的润湿性和接头可靠性有所提高。Huo^[23]通过添加和 NiO/T-ZnO_w 增强的 Sn3.0Ag0.5Cu 无铅复合钎料, 结果发现钎料焊点机械性能得到提高。近些年, 如 SiC^[24]、GNS^[25]、 TiO_2 ^[26] 和 ZrO_2 ^[26-27] 等一些纳米材料, 已经被认为是强化相的候选材料。

与 rGO^[28]、SiC^[29]、 Al_2O_3 ^[30] 等纳米材料相比, ZrO_2 纳米粒子与基体钎料之间的密度差异较小^[31], 且对于热膨胀系数 ZrO_2 纳米粒子 ($9.6 \times 10^{-6} K^{-1}$) 和 SnAgCu 系 ($21.6 \times 10^{-6} K^{-1}$) 钎料间的相较于其他纳米材料 (如 SiC: $3.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、 Al_2O_3 : $7.4 \times 10^{-6} K^{-1}$) 差异较小^[32], 有利于提高增强相在钎料中的分散性及改善两者之间的热失配现象, 在增强材料中具有一定的发展潜力。Kumar Gain Asit 等^[33]研究发现, 在 Sn3.0Ag0.5Cu 钎料中添加 ZrO_2 可细化复合钎料的晶粒组织, 使钎料硬度、力学性能等得到

收稿日期: 2022-11-29

基金项目: 国家自然科学基金 (U1604132); 中原英才计划-中原领军人才资助 (ZYCYU002130)

作者简介: 吴咏锦, 女, 1998 年生, 硕士生, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023, E-mail: wyj18438603172@163.com

显著提高。然而，为了解决纳米陶瓷颗粒与金属基体间的润湿性差、自发团聚等现象，应对其表面进行改性处理。Ni 粒子作为金属元素常用于非金属的表面改性中^[34-35]，成为非金属元素和金属基体之间结合的桥梁。传统的表面改性方法包括化学镀、电镀、磁控溅射和溶胶-凝胶等^[36-38]，其对设备环境等控制要求也较高。

本研究选用工艺简便、经济实用的热分解-还原^[39]改性方法对二氧化锆增强相进行表面金属化处理，粉末冶金法制备复合钎料，探究复合钎料及其钎焊接头的组织性能，为新型无铅复合钎料的研制开发提供新思路 and 试验依据。

1 实验

试验所用钎料为 SAC105 (Sn1.0Ag0.5Cu) 合金粉末，粒径约 50 μm，纳米 ZrO₂ 粒径 110~120 nm。试验中所需试剂为四水合醋酸镍 (Ni(CH₃COO)₂ 4H₂O)、紫铜板、商用 CX600 水洗钎剂。

复合钎料的制备过程如图 1 所示。Ni 包覆纳米 ZrO₂ 的制备主要包括预处理、热解还原过程。采用行星球磨机 (YXQM-2L)，氧化锆球为球磨介质在 400 r/min 下对纳米 ZrO₂ 研磨，在 80 °C 恒温水浴下向 Ni(CH₃COO)₂ 4H₂O 溶液中加入 ZrO₂，磁力搅拌至干燥得到预包覆的 Ni/ZrO₂ 增强相粉末，将其置于管式炉中

通入氢氩混合气在 500 °C 烧结 2 h，随炉冷却得到 Ni/ZrO₂ 增强相。

粉末冶金制备^[40-41]镀镍 ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料。将 Sn1.0Ag0.5Cu 钎料与不同质量分数 (0.0%、0.3%、0.7% 和 1.0%) 的 Ni/ZrO₂ 在滚筒式球磨机以 100 r/min 均匀混合 10 h，预压压力 140 MPa、氩气气氛中 220 °C 恒温烧结 2 h 并冲挤压成直径为 10 mm 的细棒。将上述制备的棒状复合钎料轧制成 10 mm×10 mm×0.1 mm 的钎料箔片用于后续钎焊试验。

通过扫描电子显微镜 (JSM-5610LV SEM)、透射电子显微镜 (JEM-2100 TEM) 及 X 射线衍射仪 (XRD) 对 Ni/ZrO₂、复合钎料及其钎焊接头的组织进行观察分析。采用便携式 Sigma2008B1 数字导电仪测量复合钎料电导率；按照 GB/T11364-2008 以铺展面积作为润湿性衡量标准，称取 0.2 g 复合钎料置于铜基板中央，滴 1~2 滴钎剂覆盖钎料，在箱式炉中加热铺展完成后空冷拍照，通过 Image J 软件计算钎料铺展面积；用 UTM2503 电子万能试验机以 1 mm/min 的拉伸速率测量复合钎料的力学性能，对测量长度为 16 mm、宽度为 3 mm、厚度为 2 mm 的板式拉伸试验样品进行了拉伸试验 (见图 2、图 3)。为了提高实验数据可靠性，每个性能均取 5 次测量结果的平均值作为试验结果测量值。

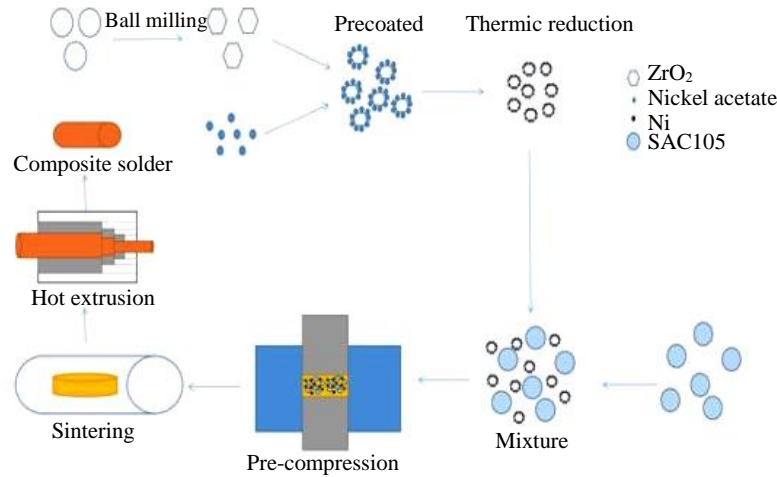


图 1 复合钎料制备流程示意图
Fig.1 Schematic diagram of composite solder preparation process

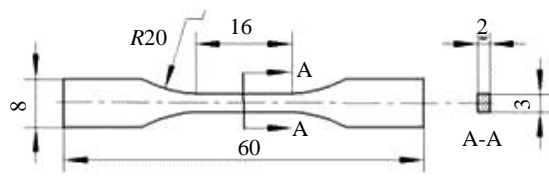


图 2 拉伸试样
Fig.2 Tensile specimen

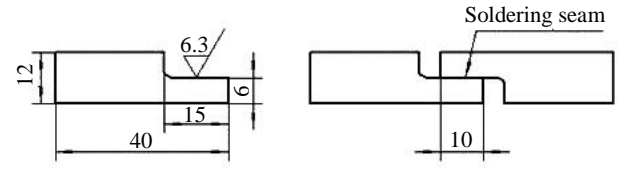


图 3 钎焊接头搭接试样
Fig.3 Brazed joint lap test specimen

2 结果与分析

2.1 醋酸镍的热解还原

$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液经热解还原后全部分解为 Ni 粒子。热分解-还原法中还原步骤可用化学反应式 (1) 来表示^[42], 其中 $M_x\text{O}_y$ 表示金属氧化物:

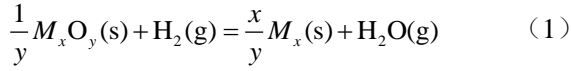


图 4 为 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分解前后的 XRD 图谱, 其中 2θ 为 44.5° 、 51.8° 、 76.8° 的尖锐衍射峰, 根据布拉格方程式计算分析得出衍射峰分别对应 Ni 单质的 (111)、(200) 和 (220) 晶面。由分解前后的 XRD 图谱对比可知, 热分解后 XRD 图谱中并未有其他峰生成, 表明热分解后未生成杂质相, 醋酸镍全部分解为 Ni 单质。

2.2 Ni 在 ZrO_2 上的负载

预处理: 不同球磨时间 ZrO_2 尺寸分布及 XRD 图谱如图 5 所示。由图 5a~5c 不同球磨时间 ZrO_2 的 TEM 明场像及粒径统计图可见, 原始未球磨 ZrO_2 粒子形状为椭球面或多面体, 尺寸 40~180 nm、平均尺寸 110 nm, 呈团聚态 (图 5a), 不利于 Ni 粒子的负载。当球磨时间为 1 h 时, ZrO_2 团聚情况有所改善 (图 5b); 当球磨时间为 2 h, ZrO_2 粒径明显减小, 形状仍为椭球面或多面体, 尺寸 20~160 nm、平均尺寸 90 nm (图 5c)。

这表明随着球磨时间的延长, 可减小 ZrO_2 的尺寸、减少 ZrO_2 的团聚。图 5d、5e 为球磨过程 ZrO_2 的 XRD 图谱及半高宽的拟合曲线, 随球磨时间延长, ZrO_2 特征峰衍射角未发生变化但其特征峰半高宽增大, 根据 Scherrer 方程^[43]可知, 半高宽与粒子粒径成反比关系, 结合 XRD 图谱可得 ZrO_2 纳米粒子的晶粒尺寸随球磨时间的延长呈现减小趋势, 这与图 5a~5c 中 ZrO_2 粒径演变规律是一致的。球磨过程中粒子在磨球的冲击和摩擦作用下会使得晶粒尺寸减小的同时表面产生大量缺陷, 因此, 采用合适的球磨方法, 可在不破坏 ZrO_2 晶体结构前提下, 有效降低其团聚现象, 为后期醋酸

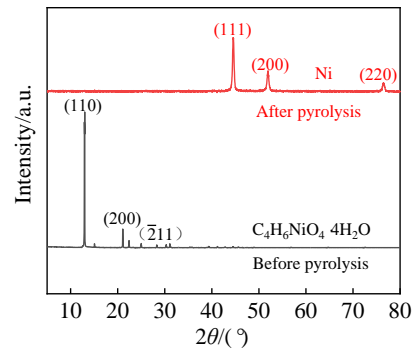


图 4 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 分解前后 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ before and after decomposition

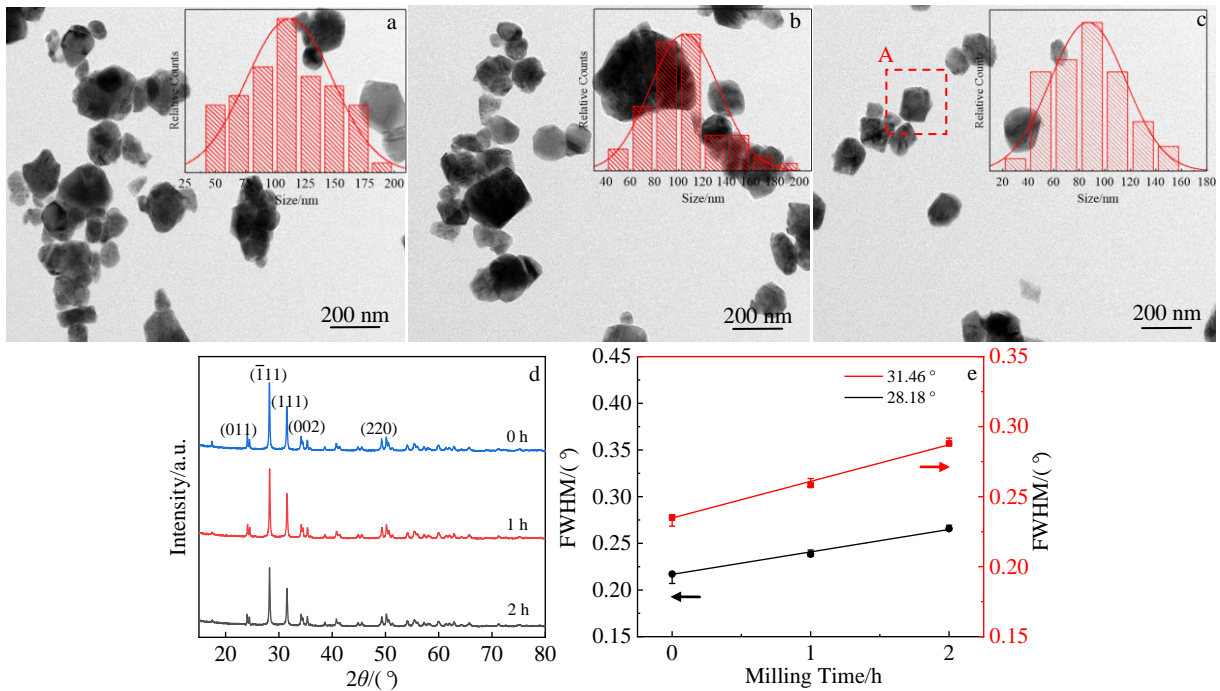


图 5 不同球磨时间 ZrO_2 尺寸分布统计图及 XRD 图谱

Fig.5 Statistics of ZrO_2 size distribution (a-c); XRD patterns (d) and FWHM (e) of ZrO_2 with different ball milling time: (a) 0 h, (b) 1 h, and (c) 2 h

镍及其分解产物 Ni 粒子提供形核质点。

热分解-还原制备 Ni 粒子修饰的 ZrO₂：经预处理后 ZrO₂ 的 HRTEM 像如图 6a 所示，右上角为对应的快速傅里叶转换 (FFT) 图。由图 6a 可见，根据 FFT 图，(001) 面间距为 0.508 nm，(111) 面间距为 0.284 nm，这表明 ZrO₂ 具有单斜晶结构相，没有原子错位或无序；根据图 6b 热分解前后的 Ni/ZrO₂ XRD 图谱，在氢氩混合气作用下，醋酸镍完全分解为 Ni 单质，且纳米 ZrO₂ 粒子并未发生其他相的转变。

图 7a 为典型的 Ni/ZrO₂ 界面的 TEM 像。可观察到平均粒径为 9.57 nm 的 Ni 粒子以 8~11 nm 的间距均匀附着于纳米 ZrO₂ 表面；图 7b 为 Ni/ZrO₂ 界面区域 B 的 HRTEM 像，右下角为选区的 FFT 图，可判别其为 ZrO₂ 和 Ni 的 (11 $\bar{1}$)、(200) 和 (31 $\bar{1}$) 面，ZrO₂ (1 $\bar{1}$ 02) 间距为 0.2489 nm、Ni (11 $\bar{1}$) 晶面间距为 0.203 nm。纳米 Ni 颗粒附着于载体 ZrO₂ 上，根据错配度公式 $\epsilon=(d_a-d_b)/d_a$ 计算得到 Ni/ZrO₂ 界面的 ϵ 为 $0.18 < 0.25$ ，属于半共格界面，这表明 Ni 和 ZrO₂ 界面结合较好。结合图 6b 的 XRD 结果，这表明用热分解-还原法可成功制备 Ni/ZrO₂ 材料增强相。

2.3 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料组织与性能

不同镀镍 ZrO₂ 添加量下 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合

钎料组织如图 8 所示。由图 8 可见，随镀镍 ZrO₂ 添加量增加，Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料 β -Sn 晶粒平均尺寸减小、共晶组织比例增加；当镀镍 ZrO₂ 添加质量分数为 0.7% 时，增强相多粘附于钎料合金粉末表面，烧结过程中表面扩散的原子扩散阻力增加， β -Sn 晶粒生长合并受到限制^[42]， β -Sn 晶粒尺寸减小、共晶组织比例增加；当添加量大于 0.7% 时，比表面积较大的 ZrO₂ 纳米粒子间的相互作用促使 Ni/ZrO₂ 趋于自发团聚，降低其在基体钎料中的均匀性，对晶粒细化作用减弱。

图 9 为 220 °C 烧结 2 h 时 Ni/ZrO₂ 添加量为 0.7% 时复合钎料合金的深腐蚀微观形貌。由图 9a 可见，Ag₃Sn 呈现片状和珊瑚状，Cu₆Sn₅ 以棒状形式存在；由图 9b 的高倍图像分析可知颗粒状的界面金属间化合物 Cu₆Sn₅ 依附于珊瑚状的 Ag₃Sn 生长；粉末冶金制备的 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料组织由先析 β -Sn 和共晶组织组成，共晶组织包括 β -Sn+棒状 Cu₆Sn₅、 β -Sn+珊瑚状 Ag₃Sn 二元共晶组织及 β -Sn+Cu₆Sn₅+Ag₃Sn 三元共晶组织^[44]。初生 β -Sn 相和共晶组织呈“海-岛”状分布，这与熔融钎料合金的组织组成物相同^[40]。

不同镀镍 ZrO₂ 添加量下 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料性能如图 10 所示。由图 10a 可见，适量镀镍 ZrO₂

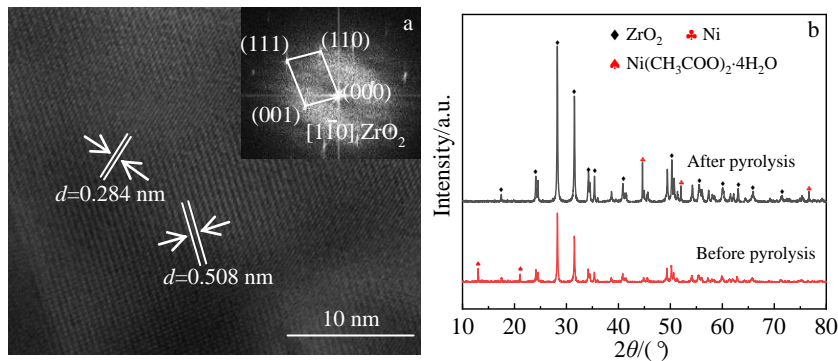


图 6 球磨 2 h 后 ZrO₂ 的 HRTEM 像和 FFT 及 Ni/ZrO₂ 热解还原前后的 XRD 图谱

Fig.6 HRTEM image and FFT of region A in Fig.5c of ZrO₂ after ball milling for 2 h (a); XRD patterns of Ni/ZrO₂ before and after pyrolysis reduction (b)

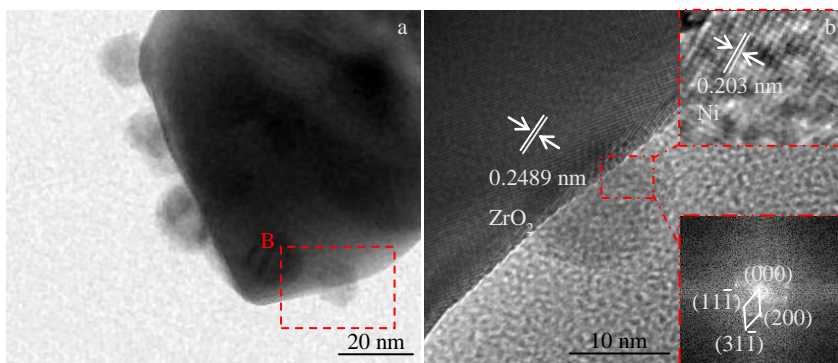


图 7 Ni/ZrO₂ 分解后的 TEM 像和微区 B 的 HRTEM 像及 SA-FFT

Fig.7 TEM image of Ni/ZrO₂ (a); HRTEM image of microregion B and SA-FFT of Ni/ZrO₂ decomposition (b)

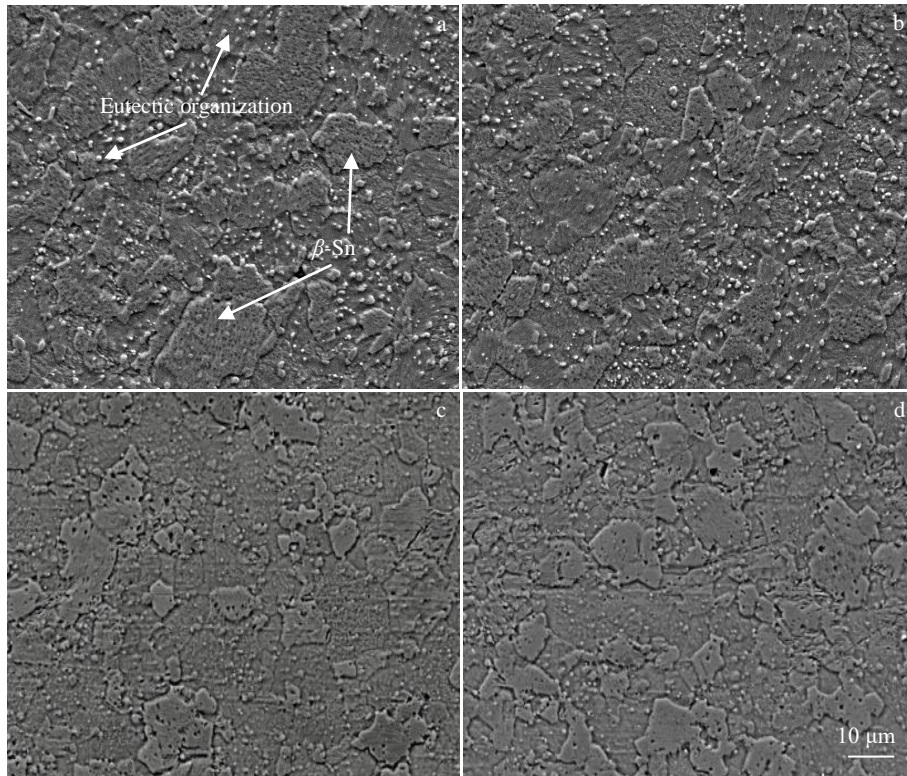


图 8 不同 ZrO₂ 添加量 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料合金的组织照片

Fig.8 Microstructures of Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu composite filler alloys with different ZrO₂ contents: (a) 0.0%, (b) 0.3%, (c) 0.7%, and (d) 1.0%

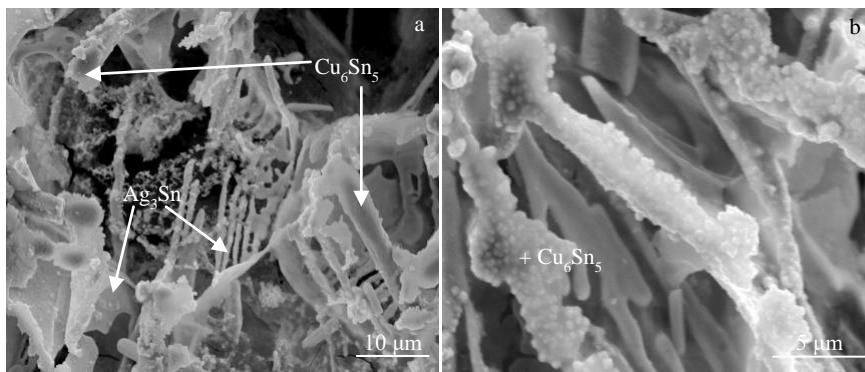


图 9 0.7%Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料合金的深腐蚀形貌

Fig.9 Morphologies of 0.7%Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu composite filler alloy after deep etch

对复合钎料电阻率、显微硬度影响不大，但一定程度上提高了复合钎料的润湿性。当镀镍 ZrO₂ 添加量在 0.3%~0.7%时，Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料电阻率略有升高。这是由于镀镍 ZrO₂ 的加入阻碍电子定向移动，并且纳米团聚也会致使电阻率增加，但其添加量甚微对复合钎料电阻率影响很小，依旧满足微电子连接的需要。当镀镍 ZrO₂ 添加量为 0.7%时，Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料的铺展面积达到峰值，这是因为在润湿过程中，镀镍 ZrO₂ 的添加减小了液态复合钎料/Cu 界面的表面张力，使复合钎料流动性增加润湿性提高；当继续增大添

加量时，致使液态钎料粘度增大，铺展面积降低。

由图 10b 可知，随镀镍 ZrO₂ 添加量升高，Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料抗拉强度逐渐升高，这归因于镀镍 ZrO₂ 颗粒的载荷传递作用。在镀镍 ZrO₂ 添加量为 0.7%时最高为 43 MPa，与基体钎料（约 30 MPa）相比提高 43.3%；Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料伸长率也呈“山”演变趋势，在 ZrO₂ 添加量 0.3%时伸长率最高为 11%；镀镍 ZrO₂ 增强相至 1.0%，Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料抗拉强度下降至 40 MPa，对应伸长率降至 5.6%。这与 Xu^[45]等研究的 Ag/GNSs 添加量对

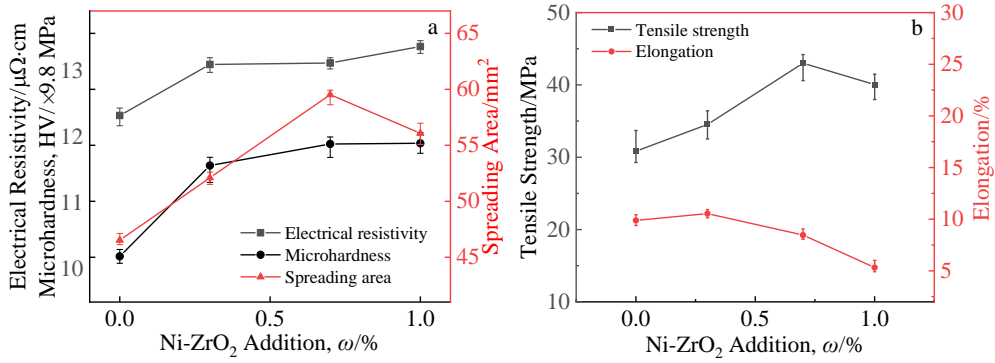


图 10 不同 ZrO₂ 添加量 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料性能

Fig.10 Properties of Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu composite filler with different ZrO₂ addition: (a) resistivity, microhardness and spreading area; (b) mechanical properties

Ag/GNSs-Sn3.0Ag0.5Cu 复合钎料力学性能影响相一致。

Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料拉伸断口形貌如图 11 所示。图 11a 的 Sn1.0Ag0.5Cu 钎料合金断口呈均匀细小韧窝，这表明原始钎料合金粉末烧结实现了冶金结合。随镀镍 ZrO₂ 添加量为 0.7% 时，如图 11c，镀镍 ZrO₂ 纳米粒子的弥散强化作用致使钎料合金断口韧窝减少、解理面增多，开始出现明显的空隙、孔洞，在拉应力的作用下二次裂纹沿晶界扩展、孔洞扩展聚集形成断裂，Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料伸长率降低、抗拉强度升高。但当镀镍 ZrO₂ 添加量过高（1.0%），如图 11d，纳米 ZrO₂ 间范德华力高于 Ni 粒子与 ZrO₂ 间的附

着力将发生自身团聚，削弱了镀镍 ZrO₂ 的颗粒强化作用使复合钎料抗拉强度降低。

0.7%Ni-ZrO₂ 增强 Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料拉伸断口及其 EDS 能谱分析如图 12 所示。由图 12 可知，复合钎料断口为典型的等轴韧窝形貌，对微区能谱分析可以确定微区处的白色颗粒状物质为 Ni-ZrO₂。Ni-ZrO₂ 作为第二相粒子随机的分布于复合钎料中，由图 12 微区的 EDS 分析可知，韧窝中心处出现了 Ni-ZrO₂ 第二相粒子，在拉伸过程中，第二相粒子与基体钎料界面最先开裂形成韧窝源，随着拉应力增大，韧窝周围形成塑性变形程度较大的撕裂棱；部分第二相粒子在靠近韧窝中心

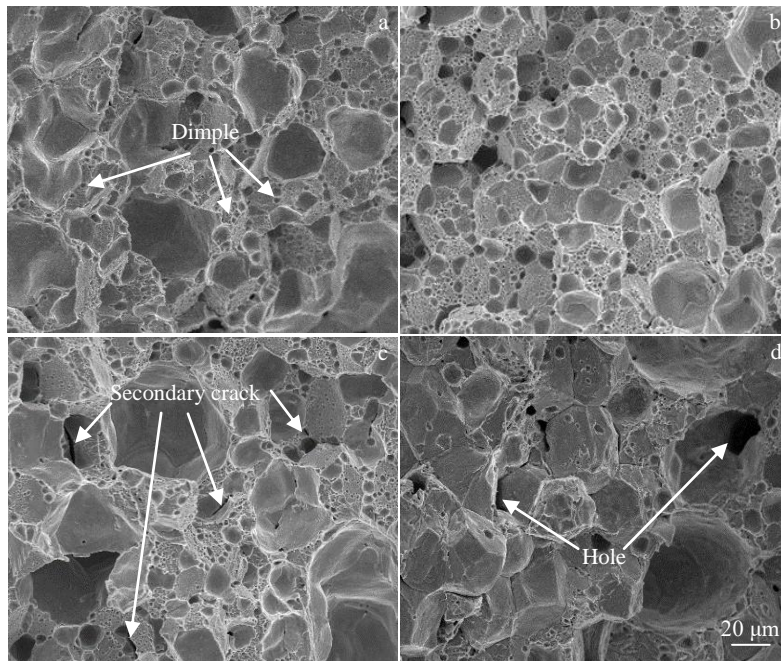


图 11 不同 ZrO₂ 添加量 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料拉伸断口形貌

Fig.11 Tensile fracture morphologies of Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu composite filler metal with different ZrO₂ addition: (a) 0.0%, (b) 0.3%, (c) 0.7%, and (d) 1.0%

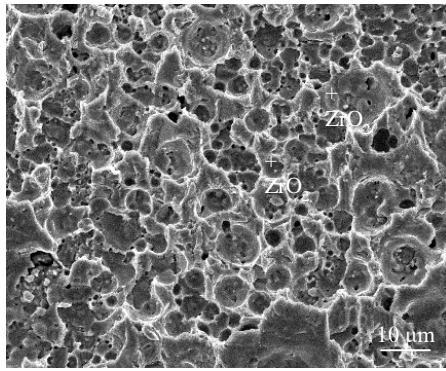


图 12 0.7%Ni/ZrO₂ 复合钎料合金拉伸断口形貌

Fig.12 Tensile fracture morphology of 0.7%Ni/ZrO₂ composite filler alloy

的拉伸颈处，嵌于撕裂棱的 β-Sn 中阻碍撕裂棱的拉伸。以上研究表明，Ni-ZrO₂ 纳米粒子在复合钎料中并未团聚，而是呈现分散状态，有利于复合钎料的性能提高。

复合材料中位错密度、传递载荷、弥散强化等都会对钎料的力学性能产生影响。一方面 Ni/ZrO₂ 增强相弥散分布于钎料基体中阻碍位错运动产生强化，同时二者之间热膨胀系数的差异导致增强相附近产生位错，致使位错密度升高从而产生强化^[46]；另一方面，Ni/ZrO₂ 与基体之间的界面结合把基体所受载荷转移至强化颗粒上产生强化^[47]。但当纳米粒子添加量过多时，纳米粒子的自发团聚效应使得其在钎料合金中作为缺陷存在，在拉伸断裂中降低钎料合金的力学性能。

2.4 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料/Cu 钎焊接头

图 13 为 Ni-ZrO₂ 增强 Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料/Cu 钎焊接头的剪切断口形貌。由图 13a 可知，Sn1.0Ag0.5Cu 基体钎料/Cu 钎焊接头断裂方式为脆性断裂为主、韧性断裂为辅的混合断裂，断口组织由大多为界面 IMC 层 Cu₆Sn₅ 相和少数钎缝中的 β-Sn 相，这表明了基体钎料接头断裂主要是界面 IMC 层的解理脆断，发生在界面 IMC 层，钎料接头抗剪切强度为 20 MPa。随着 Ni-ZrO₂ 纳米粒子添加量的增多，韧窝数量逐渐增多、解理刻面逐渐减少，接头中韧性断裂占比增多，剪切断口的韧性逐步增强。当 Ni-ZrO₂ 纳米粒子添加量达 0.3% 时，断口组织主要成分为钎缝中的 Sn，此时复合钎料钎焊接头的剪切断裂位置发生移动，从界面 IMC 层向钎缝和界面 IMC 组成的过渡区移动，剪切断口由抛物线型的韧窝和少数解理面构成，如图 13b 所示。Ni-ZrO₂ 纳米粒子添加量达到 0.7% 时抗剪切强度达到峰值 29 MPa，较基材（20 MPa）提高了 45%，其断口形貌如图 13c，呈现均匀细密的抛物线型韧窝，断裂方式呈现出以韧窝为主的韧性断裂，表明了复合钎料的断裂途径由过渡区向过渡区的近钎缝侧移动，钎焊接头在剪切力的作用下以塑性变形为主，与 Ni-ZrO₂ 添加量达到 0.7% 时接头强度高于基体钎料接头强度的结果相对应。

综上所述，Ni-ZrO₂ 纳米粒子的加入对复合钎料在钎焊中的原子扩散有抑制作用，改变了接头的断裂方式和位置，提高了复合材料钎焊接头的剪切强度，最终得到高可靠性的复合钎料钎焊接头。

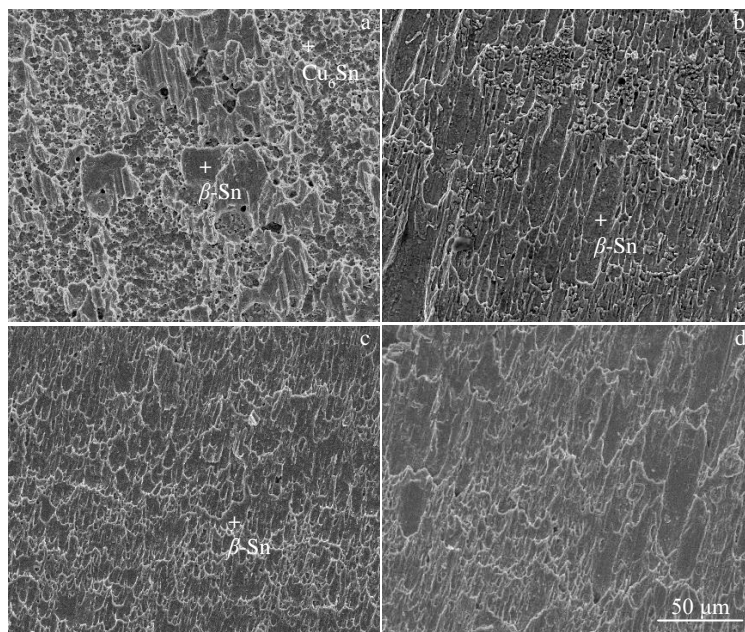


图 13 不同 ZrO₂ 添加量 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料/Cu 钎焊接头剪切断口形貌

Fig.13 Shear fracture morphologies of Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu composite solder/Cu brazing joint with different ZrO₂ addition: (a) 0.0%, (b) 0.3%, (c) 0.7%, and (d) 1.0%

3 结论

1) 经机械预处理的纳米 ZrO₂ 较未球磨处理时粒径减小 20 nm 左右, 改善了纳米 ZrO₂ 的团聚现象。

2) 通过热分解-还原法成功地制备出了镀镍 ZrO₂ 增强相, Ni 粒子以 8~11 nm 间距均匀附着于 ZrO₂ 表面, ZrO₂($\bar{1}02$)和 Ni($11\bar{1}$)界面关系为半共格界面, 错配度为 0.18, 两者间呈良好的界面结合。

3) 添加适量镀镍 ZrO₂ 对 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合材料的电导率影响不大, 提高了钎料的润湿性和抗拉强度, 在镀镍 ZrO₂ 增强相添加量为 0.7% 时 Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu 复合材料抗拉强度、钎焊接头抗剪切强度均达最大 43 MPa、29 MPa, 较基体材料提高了 43.3%、45%。

4) 随着 Ni-ZrO₂ 增强相的添加, Ni-ZrO₂ 增强 Sn1.0Ag0.5Cu 复合钎料钎焊接头的断裂位置由界面 IMC 层向过渡区的近钎缝侧移动, 断裂机制由韧-脆混合断裂逐渐转为韧窝为主的韧性断裂。

参考文献 References

- [1] Huang Xiaoguang, Wang Zhiqiang, Yu Yanqun. *Journal of Materials Research and Technology*[J], 2020, 9(3): 5533
- [2] He Kai(何凯), Chen Yiping(陈益平), Cheng Donghai(程东海) et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment(材料热处理学报)*[J], 2019(7): 172
- [3] Wang Shang(王尚), Tian Yan-hong(田艳红). *Materials Science and Technology(材料科学与工艺)*[J], 2017, 25(5): 1
- [4] Wang Yuan, Zhao Xiuchen, Liu Ying et al. *Rare Metals*[J], 2021, 40(3): 714
- [5] Wang He(王禾), Xue Songbai(薛松柏), Liu Shang(刘霜). *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2016, 26(11): 2340
- [6] Wang Jianhao(王剑豪), Xue Songbai(薛松柏), Ma Chaoli(马超力) et al. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals(中国有色金属学报)*[J], 2018, 28(12): 2499
- [7] Xu Peng(薛鹏), He Peng(何鹏), Long Weimin(龙伟民) et al. *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2021, 42(4): 19
- [8] Wang Bo, Xue Songbai, Wang Jianxin et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2018, 47(9): 2657
- [9] Ma Chaoli, Xue Songbai, Wang Bo et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2019, 48(1): 91
- [10] Jiang Shouli, Zhong Jianfeng, Li Jiayuan et al. *Journal of Central South University*[J], 2020, 27(3): 711
- [11] Li Fang, Li Caiju, Peng Jubo et al. *Materials Reports*[J], 2022, 36(13): 195
- [12] Wang Xingxing, Peng Jin, Xue Peng et al. *Materials Reports*[J], 2017, 31(15): 87
- [13] Li Mulan, Zhang Liang, Jiang Nan et al. *Materials & Design*[J], 2020, 197: 109 924
- [14] Yu Weiyuan(俞伟元), Sun Jungang(孙军刚), Liu Yun(刘贇) et al. *Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2020, 49(12): 4297
- [15] Wang Huigai, Zhang Keke, Wu Yongjin et al. *J Mater Sci: Mater Electron*[J], 2021, 32: 28 695
- [16] Saniay Tikale K, Narayan Prabhu. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 787: 139 439
- [17] Chen Wenge, Yang Tao, Dong Longlong et al. *Nanotechnology and Precision Engineering*[J], 2020, 3(4): 189
- [18] Li Qi(李琪), Liu Fengmei(刘凤美), Zhang Xueying(张雪莹) et al. *Transactions of the China Welding Institution(焊接学报)*[J], 2021, 42(7): 60
- [19] Zhou Liyu(周立玉), Li Xiulan(李秀兰), Zhong Qiang(钟强) et al. *Hot Working Technology(热加工工艺)*[J], 2020, 49(18): 21
- [20] El-Daly A A, Al-Ganainy G S, Fawzy A et al. *Materials & Design*[J], 2014, 55: 837
- [21] Sun Ren, Sui Yanwei, Qi Jiqiu et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2017, 46(7): 4197
- [22] Wu Jie, Xue Songbai, Wang Jingwen et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 784: 471
- [23] Huo Fupeng, Zhi Jin, Duy Le Han et al. *Materials & Design*[J], 2021, 210: 110 038
- [24] Xu Kaisheng, Chen Guang, Wu Fengshun et al. *2014 15th International Conference on Electronic Packaging Technology*[C]. Chengdu: ICEPT, 2014: 310
- [25] Ramli M I I, Saud N, Mohd Salleh M A A et al. *Microelectronics Reliability*[J], 2016, 65: 255
- [26] Ashutosh Sharma, Hakki Yu, In Sim Cho et al. *Electronic Materials Letters*[J], 2019, 15: 27
- [27] Sri Harini Rajendran, Seung Jun Hwang, Jae Pil Jung. *Metals-Open Access Metallurgy Journal*[J], 2020, 10(10): 1295
- [28] Wang Qizhong, Cristina Ram fez, Connor S W et al. *Acta Materialia*[J], 2020, 186: 29
- [29] Liu Huan, Wu Haibo, Zhang Huihui et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(17): 24 592
- [30] Li Wei, Hak Jin Sim, Lu Hui et al. *Ceramics International*[J], 2022, 48(16): 24 021
- [31] Yakymovych A, Plevachuk Yu, Švec Sr P et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45: 6143
- [32] Yang Xinbo, Xu Jun, Li Hongjun et al. *Journal of the American*

- Ceramic Society*[J], 2007, 90(6): 1953
- [33] Asit Kumar Gain, Zhang Liangchi. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2016, 27(7): 7524
- [34] Luo Laima, Lu Zelong, Tan Xiaoyue *et al.* *Powder Technology*[J], 2013, 249: 431
- [35] Mehmet Uysal, Ramazan Karslioglu, Ahmet Alp *et al.* *Ceramics International*[J], 2013, 39(5): 5485
- [36] Tang Chunhua(唐春华). *Electroplating & Finishing*(电镀与涂饰)[J], 2020, 39(14): 910
- [37] Wang Huigai(王悔改), Zhang Keke(张柯柯), Huo Fupeng(霍福鹏) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2573
- [38] Xiang Yang, Xiong Xuechong, Wen Jin *et al.* *Research and Application of Materials Science*[J], 2020, 2(1): 12
- [39] Jin Yikai(靳艺凯), Chen Peng(陈鹏), Zheng Huaqiang(郑华强) *et al.* *Ceramics*(陶瓷)[J], 2020(12): 12
- [40] Zhang Meng(张萌), Zhang Keke(张柯柯), Huo Fupeng(霍福鹏) *et al.* *Journal of Henan University of Science and Technology, Natural Science*(河南科技大学学报,自然科学版)[J], 2018, 39(6): 7
- [41] Wang Huigai(王悔改), Zhang Keke(张柯柯), Yin Chenxiang(尹宸翔) *et al.* *Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2020, 41(3): 15
- [42] Juan C De Jesus, Ismael González, Angel Quevedo *et al.* *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*[J], 2005, 228: 283
- [43] Putman K J, Rowles M R, Marks N A *et al.* *Journal of Physics: Condensed Matter*[J], 2021, 33(29): 294 002
- [44] Ji Hongjun, Wang Qiang, Li Mingyu. *Journal of Electronic Materials*[J], 2016, 45: 88
- [45] Xu Lianyong, Chen Xi, Jing Hongyang *et al.* *Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 667: 87
- [46] Yu Xueqi(俞雪奇), Bai Xingwang(柏兴旺). *Modern Manufacturing Technology and Equipment*(现代制造技术装备)[J], 2022, 58(4): 98
- [47] Li Yong(李勇), Zhao Yaru(赵亚茹), Li Huan(李焕) *et al.* *Materials Reports*(材料导报)[J], 2016, 30(11): 71

Preparation and Brazing of Nickel-plated ZrO₂ Reinforced Low Silver SnAgCu Composite Filler Metal by Pyrolysis Reduction Method

Wu Yongjin¹, Zhang Keke^{1,2}, Wu Wan¹, Wang Bingying¹, Gao Yijie¹, Liu Peng¹

(1. School of Material Science & Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Provincial and Ministerial Co-construction of Collaborative Innovation Center for Non-ferrous Metal New Materials and Advanced Processing Technology, Luoyang 471023, China)

Abstract: Ni-plated ZrO₂ reinforced alloy was prepared by thermal decomposition and reduction method, and Ni-plated ZrO₂ reinforced Sn1.0Ag0.5Cu composite filler metal was prepared by powder metallurgy method. The surface metallization of ZrO₂ nanoparticles and its effect on the microstructure, properties and brazing joints of Sn1.0Ag0.5Cu composite filler metal were studied. The results show that the particle size and agglomeration of ZrO₂ decrease after mechanical pretreatment. The Ni-plated ZrO₂ enhanced phase is successfully prepared by thermal decomposition and reduction method. The Ni particles are uniformly attached to the surface of ZrO₂ with a spacing of 8-11 nm, and the interface between ZrO₂($\bar{1}02$) and Ni(11 $\bar{1}$) shows a semi-coherent relationship. Resistivity of Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu composites is not significantly affected by adding a proper amount of nickel-plated ZrO₂, but the wettability and tensile strength are improved. The tensile strength and shear strength of brazed joint of Ni/ZrO₂-Sn1.0Ag0.5Cu composite filler metal reach the peak when the adding amount of ZrO₂ reinforcing phase is 0.7wt%, which are increased by 43.3% and 45%, respectively, compared with those of the matrix material. With the addition of Ni/ZrO₂ reinforcing phase, the fracture position of the brazing joint of the composite filler metal moves from the interfacial IMC layer to the side near the brazing seam in the transition zone, and the fracture mechanism gradually changes from the mixed tough-brittle fracture to the ductile fracture dominated by dimple.

Key words: nickel plating ZrO₂; Sn1.0Ag0.5Cu; composite solder; mechanical properties; brazing joints

Corresponding author: Zhang Keke, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, E-mail: zhkeke@haust.edu.cn