

无钎镀镍碳纤维增强 Sn-3.0Ag-0.5Cu 复合钎料的制备

王悔改^{1,2}, 张柯柯^{1,2}, 霍福鹏¹, 张 萌¹

(1. 河南科技大学, 河南 洛阳 471023)

(2. 有色金属共性技术河南省协同创新中心 河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 河南 洛阳 471023)

摘 要: 采用化学镀法在碳纤维表面制备无钎镀镍层, 用粉末冶金法制备了以镀镍碳纤维为增强相的 Sn-3.0Ag-0.5Cu 复合钎料, 借助于 SEM、EDS、OM 等检测手段对其微观组织进行分析, 研究镀镍碳纤维含量对复合钎料微观组织和基本性能的影响。结果表明: 镀镍碳纤维主要分布在复合钎料的晶界处; 随着复合钎料中镀镍碳纤维含量的增加, 其弥散度逐渐降低, 熔点变化不大; 当镀镍碳纤维含量(质量分数)大于 1%时, 镀镍碳纤维在晶界处的团聚现象严重, 复合钎料的电阻率显著升高。添加 1%的镀镍碳纤维有助于减小液态复合钎料在助焊剂界面和 Cu 基板处的表面张力, 降低钎料基体的电流密度, 使得复合钎料的润湿性提高, 电阻率有所降低。

关键词: 无钎镀镍碳纤维; 粉末冶金; Sn-3.0Ag-0.5Cu 钎料; 润湿性; 电阻率

中图分类号: TG425

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)08-2573-05

为了使电子产品满足便携化的需求, 单个集成电路板的焊点数量增加, 焊点尺寸逐渐减小, 同时还必须保证这些产品的可实用性、多功能性、功率大和可靠性。传统的 Sn-Ag-Cu 无铅钎料或在钎焊工艺性方面、或在焊点可靠性方面、或在成本方面仍存在一些缺点。为了改良现有钎料的这些缺陷, 进一步提高无铅钎料的性能, 这就需要开发出具备良好力学性能、电性能和热性能的新型钎料来满足日益苛刻的技术需求。引入外来增强相制备新型无铅复合钎料具有较大的发展潜力, 很多学者都进行了不同的研究, 引入的增强相有碳基材料、陶瓷和金属等, 它们对钎料接头的组织和性能都有影响^[1-3]。由于碳基材料特殊的化学、物理特性和良好的力学性能, 作为增强相引起了人们的广泛关注。

碳纤维具有密度低、比模量高、比强度高、耐高温、耐辐射、导电、传热、热膨胀系数小等优良特性, 因而在航空航天和微电子领域有着广阔的应用前景。但是碳纤维的类石墨结构导致其表面惰性大, 缺少具有活性的官能团, 因此与基体润湿性较差, 存在一系列的界面问题, 在一定程度上限制了其应用^[4,5]。将金属粒子均匀分散到碳纤维表面制成碳纤维基金属复合材料, 不仅可以防止碳纤维的团聚, 使单根碳纤维的独特性质得以保留, 而且碳纤维和金属粒子的双重功

能性质也得以发挥, 同时由于负载的金属粒子在增强相和钎料基体之间形成过渡中间层, 能够很好地被熔融钎料所润湿^[6], 还可能产生一些新颖的协同效应, 可望进一步改进材料的性能、大大拓宽金属粒子和碳纤维的应用范围。一些金属颗粒如 Ni、Au、Ag、Cu 等被认为是理想的过渡金属, 因为它们在钎焊的过程中很容易与 Sn 基钎料合金反应生成 IMC^[7]。负载型镍粒子具有更大的比表面积、活性组分均匀分散、不易烧结等优点, 能够有效地阻止碳纤维的团聚。有报道适量的 Ni 会改善钎料合金的显微组织和服役性能^[8,9]。

碳纤维表面金属化主要有电镀和化学镀这 2 种方式^[10,11]。化学镀操作方便、设备简单、镀层均匀、孔隙率低, 是一种节能环保的新型表面处理技术^[12]。本研究以化学镀法制备了镀镍碳纤维, 并以镀镍碳纤维为增强相, 用粉末冶金法制备了低成本高性能的新型 Sn-Ag-Cu 无铅复合钎料, 研究碳纤维添加量、烧结温度、烧结时间等参数对复合钎料熔点、润湿性、电阻率、显微硬度等性能的影响。

1 实 验

实验所用的 Sn-3.0Ag-0.5Cu 粉末由长沙天久金属材料有限公司提供, 粒度为 48~50 μm , 其形貌如图 1

收稿日期: 2017-08-06

基金项目: 国家自然科学基金(U1604132); 国家国际科技合作专项(2014DFR50820); 河南省科技创新杰出人才计划(154200510022); 河南省创新型科技团队; 河南省高校科技创新团队计划(13IRTSTHN003)

作者简介: 王悔改, 女, 1980 年生, 博士生, 讲师, 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023, E-mail: hgwang_80@163.com

所示。碳纤维为市售的聚丙烯腈基碳纤维, 平均密度为 1.77 g/cm^3 , 呈束状, 每束约 12 000 根较细的丝状碳纤维聚集而成, 其形貌如图 2 所示。化学镀实验用的化学试剂主要有分析纯 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NH_4Cl 、 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SnCl_2 、 AgNO_3 等。

本实验所用的碳纤维化学镀镍工艺流程如下:

去胶: 将碳纤维放入 400°C 的马弗炉中灼烧 1 h;

研磨: 将去胶后的碳纤维磨碎, 制备成图 2 所示的碳纤维粉末;

除油: 研磨后的碳纤维放入丙酮中超声处理 20 min;

粗化: 除油后的碳纤维置于 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4=1:1$ (vol%) 的混合溶液中超声处理 1 h, 用 NaOH 溶液中和至中性;

敏化: 取 10 g SnCl_2 溶于 40 mL 浓盐酸中, 加蒸馏水稀释至 1000 mL, 将碳纤维放入其中, 室温下敏化 10 min;

活化: 将敏化后的碳纤维置于 4 g/L 的 AgNO_3 溶液中, 室温下活化 5 min;

化学镀: 在 30 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、25 g/L $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、30 g/L NH_4Cl 、25 mL/L $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (或 20~30 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、pH 值为 11 的 80°C 镀液中施镀 15 min, 经水洗、烘干后备用。

采用 XQM-0.4L 立式行星球磨机, 将 Sn-3.0Ag-

0.5Cu、镀镍碳纤维和无水乙醇在 190 r/min 的转速下, 球磨混合 10 h, 球磨介质为 ZrO_2 球, 球料比为 5:1, 镀镍碳纤维含量 (质量分数) 分别为 0.5%、1%、2% 和 3%。混合后的粉末置于 $\Phi 30 \text{ mm}$ 的钢制模具中, 在 60 MPa 的压力下保压 3 min。然后在通有氮气的 SK2-6-12 型马弗炉中进行烧结, 烧结温度为 190°C , 烧结时间为 2 h。

用 X 射线衍射仪分析复合钎料的物相, 扫描角度范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。试样经镶嵌研磨抛光后, 在 8% 的盐酸甲醇溶液中腐蚀 20 s, 用水冲洗并吹干, 采用 OLYMPUS PMG3 型倒置式光学金相显微镜观察其金相组织。

取不同镀镍碳纤维含量的复合钎料 20 mg, 采用 HCT-4 微机差热天平测试其熔点; 按 GB/T11364-2008 实验标准, 测试复合钎料的润湿性; 用 HVS-1000A 型数显显微硬度计测试其显微硬度; 通过测试试样的电阻进行材料电阻率的测试。

2 结果与讨论

2.1 碳纤维的化学镀预处理

预处理的目的是使碳纤维表面生成具有显著催化活性效果的金属粒子, 这样才能最终在其表面沉积镀镍层, 包括粗化、敏化和活化等几个步骤。

粗化前后碳纤维的 SEM 形貌如图 3 所示。可以看出, 粗化后的碳纤维表面的沟壑变得很深而且很密, 表面粗糙度增加, 这更有利于后续活化过程中银原子的附着。经粗化后的碳纤维在敏化过程中生成

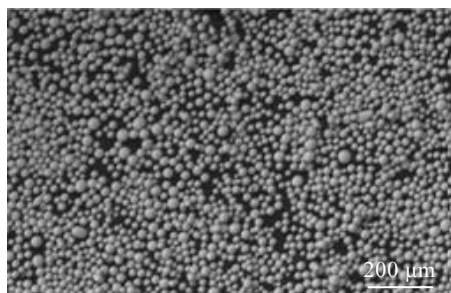


图 1 Sn-3.0Ag-0.5Cu 的 SEM 照片

Fig.1 SEM image of Sn-3.0Ag-0.5Cu

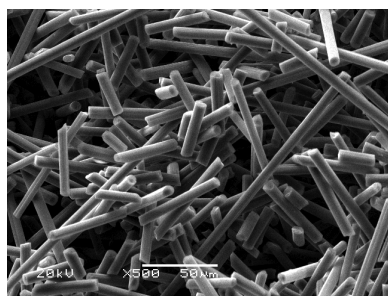


图 2 碳纤维粉末的 SEM 照片

Fig.2 SEM image of short carbon fibers

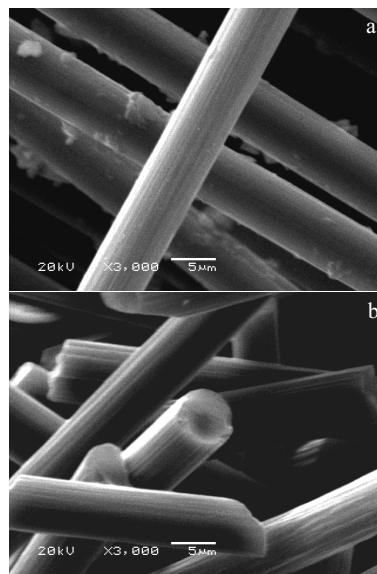


图 3 碳纤维粗化前后的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of carbon fibers before (a) and after (b) coarsening

$\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 胶状物, 并附着在碳纤维表面, 在活化过程中与银离子发生氧化还原反应, 生成银原子吸附于碳纤维表面, 这些银原子将成为 Ni 的形核核心。

经活化后的碳纤维 SEM 形貌和 EDS 能谱如图 4 所示, 碳纤维表面附着许多微小的亮白色颗粒, 由 EDS 能谱可知其为银原子, 由此可知活化良好, 达到了预期的效果。

2.2 碳纤维的无钯化学镀镍

镀层的厚度和均匀程度对碳纤维的性能影响很大, 理想的 Ni 镀层是呈薄膜状, 且分布均匀, 与碳纤维结合紧密。

图 5 为不同还原剂施镀后所得到的镀层形貌, 其能谱分析数据如表 1 所示。可以看出, 用水合肼做还原剂, 得到的镀层呈薄膜状, 厚度适中, 分布均匀 (图 5a); 由图 5b 可知, 用次亚磷酸钠做还原剂制备的镀层呈厚重的麻团状, 镍并未沉积在碳纤维表面, 而是以自结晶的方式团聚在碳纤维表面, 且镀层中有磷存在 (表 1), 易产生开裂, 降低镀层与基体的结合力。由此可知, 水合肼为碳纤维无钯镀镍理想的还原剂。

2.3 复合钎料的微观组织

图 6 所示为镀镍碳纤维含量分别为 0%、1%、2%、3% 的 Sn-Ag-Cu 复合钎料的金相组织照片。可以看出, 镀镍碳纤维分布在复合钎料的晶界处。当镀镍碳纤维含量不超过 1% 时, 碳纤维均匀分布在晶界处, 如图 6b 所示。当镀镍碳纤维含量大于 1% 时, 碳纤维呈团

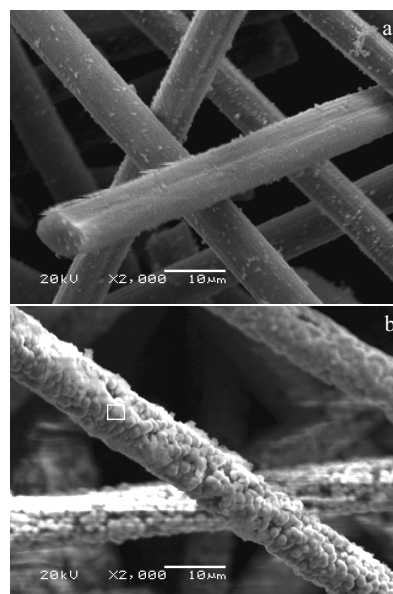


图 5 不同还原剂下镀层的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of coated carbon fibers with different reducers: (a) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and (b) $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

表 1 不同还原剂下镀层的 EDS 分析数据

Table 1 EDS data of coated carbon fibers with different reducers

Reducer	Element	$\omega/\%$	at%
$\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	C K	38.04	75.01
	Ni K	61.96	24.99
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	C K	0.61	1.64
	Ni K	96.50	93.07
	P K	2.89	5.29

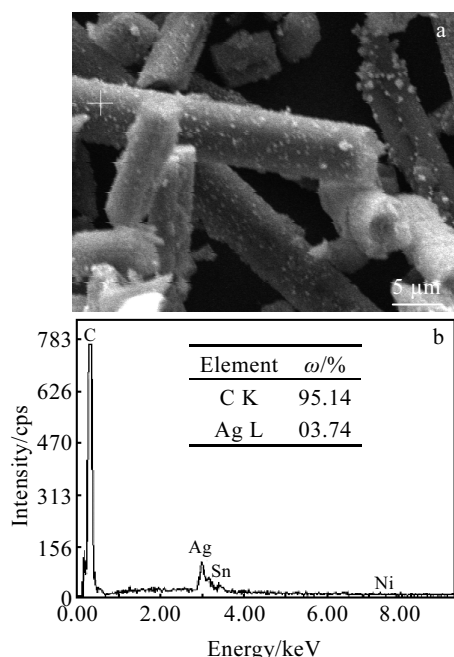


图 4 活化后碳纤维的 SEM 照片及 EDS 分析

Fig.4 SEM image (a) and EDS spectrum (b) of carbon fibers after activation

聚状分布在钎料基体的晶界处, 还可发现碳纤维分布的晶界处有裂纹存在 (图 6c、6d), 镀镍碳纤维含量为 3% 的复合钎料其晶界开裂的倾向比镀镍碳纤维含量为 2% 的复合钎料的开裂倾向大, 其裂纹长度也更长。这是由于碳纤维的比强度和比弹性模量较大, 当其呈团聚状时, 在挤压过程中很难发生变形, 所以与钎料基体的结合不紧密存在气孔, 在烧结过程中气孔膨胀, 引起晶界开裂。也可能是碳纤维与钎料基体的热膨胀系数不同, 在冷却过程中钎料基体的收缩量更大, 在晶界处产生应力, 从而使晶界开裂。

2.4 复合钎料的基本性能

图 7 为镀镍碳纤维含量对复合钎料熔点、铺展面积、硬度和电阻率等基本性能的影响。由图 7a 可知, 随着镀镍碳纤维含量的增加, 复合钎料的熔点逐渐增加, 当镀镍碳纤维含量为 3% 时, 熔点最高, 但仅比基体钎料的熔点高 3°C 左右, 仅提高 1.3%。因此, 添加镀镍碳纤维不会对无铅钎料的熔点产生很大影响, 对于无铅钎料

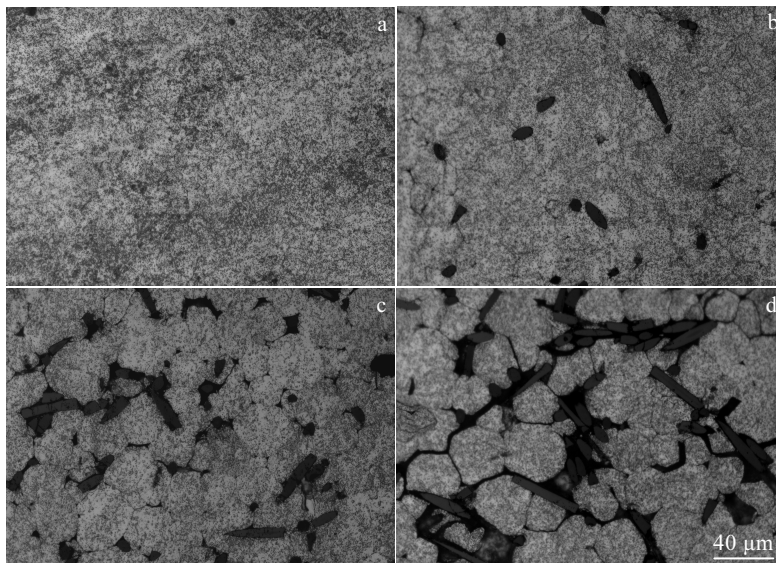


图 6 不同镀镍碳纤维含量复合钎料的金相组织

Fig.6 Microstructures of composite solders with different contents of coated carbon fibers: (a) 0%, (b) 1%, (c) 2%, and (d) 3%

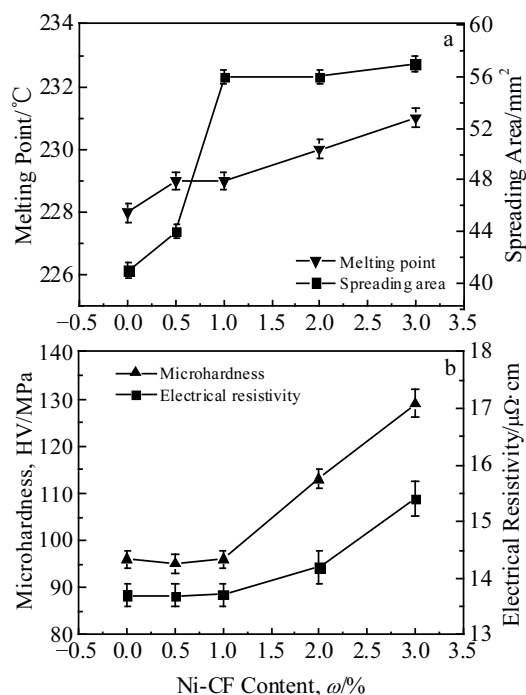


图 7 镀镍碳纤维含量对复合钎料基本性能的影响

Fig.7 Basic performance of composite solders with different contents of coated carbon fibers: (a) melting point and spreading area and (b) microhardness and electrical resistivity

的焊接工艺及焊接参数同样适用于以碳纤维为增强相的 Sn-Ag-Cu 复合钎料的焊接。当镀镍碳纤维含量不超过 1% 时,复合钎料的润湿铺展面积随增强相含量的增加急剧增大,当增强相含量高于 1% 时,复合钎料的

润湿铺展面积变化不大(图 7a)。这是由于在钎焊的过程中,复合钎料近表面区域的镀镍碳纤维会富集在钎料与助焊剂的界面处,减小了液态复合钎料在助焊剂界面和 Cu 基板处的表面张力,使得复合钎料的润湿性提高^[13,14];此外,碳纤维外负载的纳米镍可以提高碳纤维的分散性,增加碳纤维与钎料基体之间的润湿性。

由图 7b 可以看出,复合钎料的显微硬度随增强相含量的增加而增加。其主要原因是碳纤维弥散分布于钎料基体中,由于碳纤维强度比较高,因此对小范围内的变形起到较强的约束作用,在产生相同塑性变形的情况下,复合钎料所需的应力更大。同时碳纤维的存在会阻碍位错运动,各位错在运动过程中遇到碳纤维会以绕过或切过的方式继续运动。无论哪种方式都会使位错继续运动所需的应力增加,导致位错缠结并且位错密度增加,从而提高复合钎料的显微硬度。当镀镍碳纤维含量不超过 1% 时,复合钎料的电阻率变化不大,当增强相含量高于 1% 时,复合钎料的电阻率急剧增加。这可能是由于具有优良导电性的镀镍碳纤维成为电流流动的优先通道,从而降低钎料母体中的电流密度,复合钎料的电阻率降低^[15]。但当镀镍碳纤维含量增加时(大于 1%),由于镀镍碳纤维的团聚和坯料压制过程中的空隙存在,使得复合钎料的电阻率增大。

综上,当复合钎料中镀镍碳纤维增强相含量为 1% 时,复合钎料的熔点变化不大,润湿性、导电性等基本性能最佳。

3 结 论

1) 以水合肼为还原剂在碱性条件下施镀得到的镀层比以次亚磷酸钠为还原剂得到的镀层更加均匀, 且结合强度好, 在后续加工过程中不会出现镍镀层脱落的现象。

2) 镀镍碳纤维主要分布在复合钎料的晶界处, 随着复合钎料中增强相含量的增加, 其分散度逐渐降低。当镀镍碳纤维含量大于 1% 时, 出现团聚现象, 且镀镍碳纤维含量越多, 团聚现象越严重。

3) 镀镍碳纤维含量对复合钎料的熔点影响不大, 在镀镍碳纤维含量为 3% 时, 熔点最高, 但仅比基体钎料的熔点提高 1.3%。随着镀镍碳纤维含量增加, 复合钎料的润湿性和硬度显著增加, 当增强相含量超过 1% 时, 复合钎料的电阻率显著增加。

4) 当复合钎料中的镀镍碳纤维添加量为 1% 时, 能得到组织致密均匀, 熔化特性、润湿性、导电性等综合性能优良的复合钎料。

参考文献 References

- [1] Shen J, Chan Y C. *Microelectronics Reliability*[J], 2009, 49(3): 223
- [2] Zhang Liang(张亮), Tu K N, Sun Lei(孙磊) *et al. Journal of Central South University*(中南大学学报)[J], 2015, 46(1): 49
- [3] Zou Guisheng(邹贵生), Yan Jianfeng(闫剑锋), Mu Fengwen(母凤文) *et al. Transactions of the China Welding Institution* (焊接学报)[J], 2011, 32(4): 107
- [4] Yan Feng(严峰), Xu Zhou(徐洲), Zhao Min(赵敏) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2006, 35(1): 25
- [5] Luo Xiaoping(罗小萍), Zhang Mingang(张敏刚), Lv Chunxiang(吕春翔) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(4): 743
- [6] Zhang L, Tu K N. *Materials Science and Engineering R*[J], 2014, 82: 1
- [7] Xiu Ziyang(修子扬), Wu Gaohui(武高辉), Huang Yilong(黄亦龙) *et al. China Patent*(中国专利), 104400247 A[P], 2015
- [8] Lai Zhongmin, Xue Songbai, Han Xianpeng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2010, 39(3): 397
- [9] Gan Guisheng(甘贵生), Du Changhua(杜长华), Xu Huibin(许惠斌) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2416
- [10] Zeng J, Xu J C, Tao P *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2009, 487(1-2): 304
- [11] Gawad O A, Tabl M H A, Hamid Z A *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2006, 201(3-4): 1357
- [12] Fan Y C, Liu Y M, Chen Y C *et al. Applied Surface Science* [J], 2009, 255(17): 7753
- [13] Liu X D, Han Y D, Jing H Y *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 562: 25
- [14] Tang Yanxia, Yang Xiaomin, Wang Rongrong *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 599: 247
- [15] Yang Zhongbao, Zhou Wei, Wu Ping. *Materials Science and Engineering A*[J], 2014, 590: 295

Fabrication of Palladium-Free Nickel-Coated Carbon Fiber Reinforced Sn-3.0Ag-0.5Cu Composite Solder

Wang Huigai^{1,2}, Zhang Keke^{1,2}, Huo Fupeng¹, Zhang Meng¹

(1. Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, China)

(2. Henan Key Laboratory of Non-ferrous Materials Science & Processing Technology, Henan Province,

Collaborative Innovation Center of Nonferrous Metals, Luoyang 471023, China)

Abstract: Palladium-free nickel coating was deposited on the surface of carbon fibers by an electroless plating method. Nickel coated carbon fibers reinforced Sn-3.0Ag-0.5Cu composite solder was prepared using the powder metallurgy technique. The microstructure of the composite solder was analyzed by SEM, EDS and OM. The effect of nickel coated carbon fiber contents on the microstructure and properties of the composites solder was studied. The results show that the nickel coated carbon fibers are mainly distributed in the grain boundary of the composite solder. The dispersity of the coated carbon fiber decreases with its content increasing, while the melting point of the composite solder changes little. When the coated carbon fiber content is greater than 1% (mass fraction), obvious agglomeration appears in the reinforced phase, which leads to the higher electrical resistivity. The 1% addition of coated carbon fiber will be helpful to decrease the surface tension of liquid composite solder between the flux and copper substrate, which causes the excellent wetting effect. At the same time, the current density of solder matrix decreases, which results in the lower electrical resistivity of the composite solder.

Key words: palladium-free nickel coated carbon fiber; powder metallurgy; Sn-3.0Ag-0.5Cu solder; wettability; electrical resistivity

Corresponding author: Zhang Keke, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471023, P. R. China, E-mail: zhkeked@163.com