

## 金属材料疲劳损伤的界面效应 \*

张哲峰 张鹏 田艳中 张青科 屈伸  
邹鹤飞 段启强 李守新 王中光

(中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016)

**摘要** 总结了不同金属材料在低周疲劳过程中典型的晶界、孪晶界、相界和微电子互连界面的损伤开裂行为. 纯 Cu 中疲劳裂纹萌生的难易顺序为: 小角度晶界、驻留滑移带和大角度晶界. 对于纯 Cu 与铜合金中退火孪晶界, 是否萌生疲劳裂纹与合金成分有关, 随合金元素的加入降低了层错能, 退火孪晶界相对容易萌生疲劳裂纹. 对于 Cu-Ag 二元合金, 由于存在不同的晶界和相界面, 是否萌生疲劳裂纹取决于界面两侧晶体的取向差, 通常两侧取向差大的界面容易萌生疲劳裂纹. 在微电子互连界面中, 疲劳裂纹萌生位置与焊料成分和时效时间有关, 对于 Sn-Ag/Cu 互连界面, 疲劳裂纹通常沿焊料与界面化合物结合处萌生; 对于 Sn-Bi/Cu 互连界面, 随时效时间增加会出现明显的由于 Bi 元素偏聚造成的界面脆性.

**关键词** 晶界, 孪晶界, 相界, 互连界面, 疲劳裂纹

中图法分类号 TG111.8

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)07-0788-13

## INTERFACIAL EFFECTS OF FATIGUE CRACKING IN METALLIC MATERIALS

ZHANG Zhefeng, ZHANG Peng, TIAN Yanzhong, ZHANG Qingke, QU Shen, ZOU Hefei,  
DUAN Qiqiang, LI Shouxin, WANG Zhongguang

Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHANG Zhefeng, professor, Tel: (024)23971043, E-mail: zhfzhang@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50571104 and 50890173),

National Outstanding Young Scientist Foundation of China (No.50625103)

and "Hundred of Talents Project" of Chinese Academy of Sciences

Manuscript received 2009-04-01, in revised form 2009-05-05

**ABSTRACT** Interfacial fatigue cracking behaviors along large-angle grain boundaries (GBs), twin boundaries (TBs), phase boundaries (PBs) and joint interfaces in metallic materials were summarized. It is found that the resistance to fatigue crack initiation decreases in the order of low-angle GBs, persistent slip bands and the large-angle GBs in pure Cu. For annealing TBs, fatigue cracking initiation strongly depends on the stacking fault energy (SFE) in Cu alloys. With decreasing SFE, fatigue cracking along TBs becomes easy. In Cu-Ag binary alloys, the misorientation across GBs or PBs plays an important role in the fatigue cracking, and large misorientation often makes the final fatigue cracking. For the Cu/solder joint interface, the interfacial fatigue cracking modes are affected by the solders and aging time. In Sn-Ag/Cu solder joints, fatigue crack normally nucleates along the interface between the Sn-Ag solder and the intermetallics compounds (IMCs); however, for Sn-Bi/Cu solder joints, brittle interfacial fatigue cracking always occurs along the interface between Cu and the IMCs due to the Bi segregation after aging for a long time.

**KEY WORDS** grain boundary, twin boundary, phase boundary, interconnect interface, fatigue cracking

\* 国家自然科学基金项目 50571104 和 50890173, 国家杰出青年科学基金项目 50625103 及中国科学院“百人计划”项目资助

收到初稿日期: 2009-04-01, 收到修改稿日期: 2009-05-05

作者简介: 张哲峰, 男, 1970 年生, 研究员, 博士

工程构件在服役过程中往往经受往复循环载荷作用, 经过千万次循环载荷作用的构件经常发生突然的破坏, 工程上将这种突然的破坏现象称为“疲劳失效”<sup>[1]</sup>. 1838 年, 德国工程师 Albert<sup>[2]</sup> 最早认识到材料的疲劳现象, 但直到上世纪初, 人们才从微观上认识到材料的疲劳破坏主要来自表面滑移带所引起的裂纹萌生<sup>[3]</sup>. 随后, 由于位错理论的提出和发展以及上世纪 50, 60 年代大量晶体材料力学行为的研究<sup>[4-6]</sup>, 人们结合扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 开展了大量的观察, 逐渐开始从微观上揭示材料的疲劳损伤机制. 经过随后大约半个世纪的研究, 人们认识到: 材料的疲劳损伤过程是由循环塑性变形所控制, 即循环塑性可以造成材料组织结构的不可逆变化, 主要以位错演化方式发生, 因此, 循环塑性应变累积是材料出现疲劳损伤的根本原因<sup>[1,7]</sup>. 通常认为造成材料疲劳损伤的初期阶段是疲劳裂纹形核, 主要的疲劳裂纹形核位置包括: (1) 金属晶体材料的滑移带在样品表面上形成的挤出和侵入会造成应力集中来萌生疲劳裂纹<sup>[8-11]</sup>; (2) 金属多晶体中大角晶界对滑移带所携带位错具有塞积作用, 多次循环变形引起应力集中逐渐加剧, 最后导致疲劳裂纹沿大角晶界萌生和扩展<sup>[12,13]</sup>; (3) 金属合金中存在夹杂物、第二相粒子或其它外来缺陷, 在往复循环变形过程中, 上述缺陷与基体材料发生塑性应变不协调而导致疲劳裂纹萌生<sup>[1]</sup>.

实际应用的金属材料通常为多晶体与多相合金, 其中大量的晶界面或相界面起着传递应力和协调应变的作用. 一方面, 由于晶粒细化和界面强化, 这些界面对提高金属材料的强度具有重要意义, 然而由于界面处的应力集中使其更容易发生损伤和破坏. 在微观上, 多晶体及多相合金材料的塑性变形过程对应于各个不同取向晶粒内滑移带的开动, 这些开动的滑移带所携带的位错在遇到各种不同晶界、相界面时将不可避免地发生塞积, 因此, 滑移带或位错与不同界面的交互作用将控制着金属材料的疲劳损伤微观机制. 另一方面, 为了提高金属材料的性能, 人们提出了界面控制与设计概念<sup>[14-18]</sup>, 即希望通过适当的制备工艺控制在金属材料中形成具有特殊性质的界面, 如孪晶界、重位点阵晶界等. 最近 Lu 等<sup>[19,20]</sup> 在纯 Cu 多晶体中通过引入大量纳米尺度的孪晶, 利用孪晶界面的低能共格特性, 使其能够有效地阻碍位错运动并吸收部分位错, 成功地在纯 Cu 样品中实现了高强度和高伸长率的组合. 在金属多晶体及多相合金材料中存在不同的界面, 一类界面如小角晶界、普通大角晶界、孪晶界及某些相界面等, 这些界面两侧的材料强度或硬度相差较小; 另一类界面如有些相界面两侧的材料强度或硬度差别很大, 如微电子互连材料/基体界面, 焊料性质以及界面两侧材料的强度差别很大. 为此, 本文集中介绍关于各种典型界面, 如晶界、孪晶界、相界面和微电子互连界面的疲劳损伤行为及相应的机制, 这对于各种不同金属材料的组织结构设计

与优化制备具有重要意义, 也对工程构件的疲劳损伤与破坏分析以及失效预防具有一定的指导意义.

## 1 纯 Cu 大角和小角晶界的疲劳损伤行为

为了揭示各种不同类型晶界在疲劳损伤过程中的作用, 以小角晶界 (取向差小于  $15^\circ$ ) 和大角晶界 (取向差大于  $15^\circ$ ) 为研究对象, 采用 Bridgman 方法制备出含大角晶界的 Cu 双晶体和含有小角晶界的 Cu 多晶体样品. 首先使 Cu 双晶体中大角晶界分别与应力轴平行、倾斜和垂直, 然后对上述 Cu 双晶体进行塑性应变控制循环变形实验. 结果表明: 当大角度晶界垂直于应力轴时<sup>[21-24]</sup>, 在循环变形过程中晶界比较容易萌生疲劳裂纹, 如图 1a 所示, 疲劳裂纹沿晶界面萌生和扩展直到最后完全沿晶界面疲劳断裂; 在某些情况下, 可以清楚地观察到在双晶体疲劳断口上出现滑移带, 如图 1b 所示, 这是由于晶界疲劳裂纹萌生和随后扩展过程中形成了自由表面, 滑移带在疲劳开裂的晶界面上的挤出或侵入所致, 这为滑移带/晶界交互作用模型提供了间接的实验证据. 而当 Cu 双晶体萌生了较长的沿晶界疲劳裂纹以后, 在各自组元晶体表面上的驻留滑移带中均没有萌生疲劳裂纹, 这表明具有垂直晶

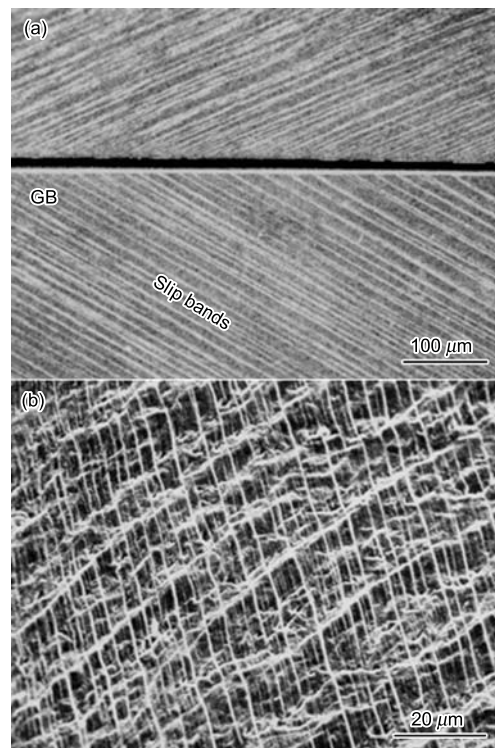


图 1 [579]⊥[5913] 垂直晶界 Cu 双晶体的沿晶界疲劳开裂形貌及 [123]⊥[335] 垂直晶界 Cu 双晶体晶界面疲劳断口<sup>[21-24]</sup>

Fig.1 Interfacial fatigue cracking morphology (SEM) of [579]⊥[5913] Cu bicrystal with a large-angle GB perpendicular to the loading direction (a) and fatigue fractograph of [123]⊥[335] Cu bicrystal with a large-angle GB perpendicular to the loading direction (b)<sup>[21-24]</sup> (GB—grain boundary)

界的 Cu 双晶体疲劳损伤的主要形式为晶界疲劳裂纹的萌生与扩展,而不是沿驻留滑移带开裂。

当大角晶界平行于应力轴时<sup>[24-26]</sup>,循环变形不同周次后在 SEM 下观察发现,双晶体表面同样也萌生了疲劳裂纹,如图 2a 所示。疲劳裂纹主要沿平行晶界面萌生和扩展,甚至可以达到很大的宽度,如图 2b 所示。在双晶体远离晶界区域观察表明,2 个组元晶体中的驻留滑移带在表面上也造成一定的疲劳损伤,但均未形成沿滑移带的疲劳裂纹。这表明,即使在平行晶界 Cu 双晶体中,晶界也是萌生疲劳裂纹的有利位置,与驻留滑移带相比,在该大角晶界上萌生疲劳裂纹更容易。类似地,当大角晶界倾斜于应力轴时,所观察到的疲劳裂纹萌生结果与上述 2 种双晶体一致,疲劳裂纹均是首先沿晶界萌生并导致沿晶疲劳开裂。晶界倾斜时也有类似结果<sup>[24]</sup>。

上述实验结果表明:对于各种含大角晶界 Cu 双晶体,无论晶界与应力轴垂直、倾斜还是平行,疲劳裂纹总是优先沿晶界萌生,而不是沿驻留滑移带萌生。在 Cu 双晶体循环塑性变形过程中,外界所施加的塑性应变主要由组元晶体的驻留滑移带来承担。驻留滑移带通常产生并携带大量缺陷,如位错和空位等。在驻留滑移带反复运动过程中,将引起这些缺陷的增殖、湮灭和不断演化。在 Cu

双晶体循环变形过程中,驻留滑移带总是与晶界交互作用,由于晶界两侧组元晶体存在较大的取向差,驻留滑移带所携带的缺陷均不易穿过大角晶界而被阻塞在晶界处,产生位错塞积和应力集中。随外加累积塑性应变的增加,塞积于大角晶界处的缺陷密度将逐渐升高,最后在晶界处形成疲劳微裂纹,并进一步造成沿晶疲劳开裂。

对于含小角晶界的 Cu 多晶体样品,使小角晶界分别平行和垂直于应力轴方向,随后进行循环变形实验<sup>[27]</sup>。观察发现:驻留滑移带能够连续穿过小角晶界,并且小角晶界附近不产生次滑移带,如图 3a 所示。随循环变形继续进行,Cu 晶体中疲劳裂纹首先沿驻留滑移带萌生,如图 3b 所示,而不是在小角晶界处萌生疲劳裂纹<sup>[24,26]</sup>。采用 SEM 电子通道衬度技术对抛光后的样品进行了观察,发现驻留滑移带所携带的梯状位错组态在小角晶界两侧也是连续的<sup>[28]</sup>,如图 3c 所示。即使观察滑移面上的位错墙结构,在小角晶界两侧也是连续的,而没有形成由于位错塞积造成的晶界影响区,如图 3d 所示。由于小角晶界两侧驻留滑移带是完全相互贯穿的,而且滑移面和滑移方向也几乎相同,因此,它们所携带的位错与小角晶界相遇时,将几乎被完全运送到相邻的晶粒中,在小角晶界上基本没有残余位错存在。以上实验结果在宏观和微观上证实了小角晶界对疲劳裂纹萌生不敏感。

## 2 单相铜合金中晶界与孪晶界的疲劳损伤行为

实际应用的金属材料的组织结构比单晶、双晶要复杂得多,它们中含有大量的晶界、孪晶界以及部分已存在的位错。为了更好地研究金属材料低周疲劳损伤与开裂行为,对在 800 °C 退火 2 h 的 Cu, Cu-Zn 和 Cu-Al 合金粗晶体(平均晶粒尺寸为 300—500 μm)进行了低周疲劳实验,采用 SEM 观察了它们的表面开裂形貌,并采用 TEM 观察了疲劳后的位错组态,特别是不同界面附近的位错组态分布特征(图 4—6)。

由图 4a, 5a 和 6a 可知,退火态的 Cu, Cu-Zn 和 Cu-Al 合金经过循环变形后,主裂纹均沿大角晶界萌生,这与在 Cu 双晶体<sup>[24,26]</sup>和多晶体<sup>[13,29,30]</sup>中观察到的结果是一致的。如前述可知,这种大角晶界的开裂行为可以用驻留滑移带撞击晶界(PSB-GB)机制进行较好的解释<sup>[24,26,31]</sup>。此外,在 3 种不同材料中均观察到局部疲劳裂纹沿滑移带萌生,如图 4b, 5b 和 6b 所示,这与 Polak 等<sup>[32,33]</sup>在多晶体 Cu 和不锈钢中观察到的疲劳裂纹萌生的结果是一致的,即疲劳裂纹沿滑移带和晶界萌生和扩展。在多晶 Cu 的疲劳中,应变分布不均匀导致了其晶粒内部的滑移带和一些有利取向的晶界的侵入和挤出,从而导致了裂纹在滑移带和大角晶界上萌生。这些滑移带裂纹往往在较高应变幅下出现,并对大角晶界疲劳裂纹扩展具有促进作用。当主裂纹沿大角晶界萌生后,在扩展过程中遇到滑移带裂纹时,其扩展方式可发生改变而沿滑移带产

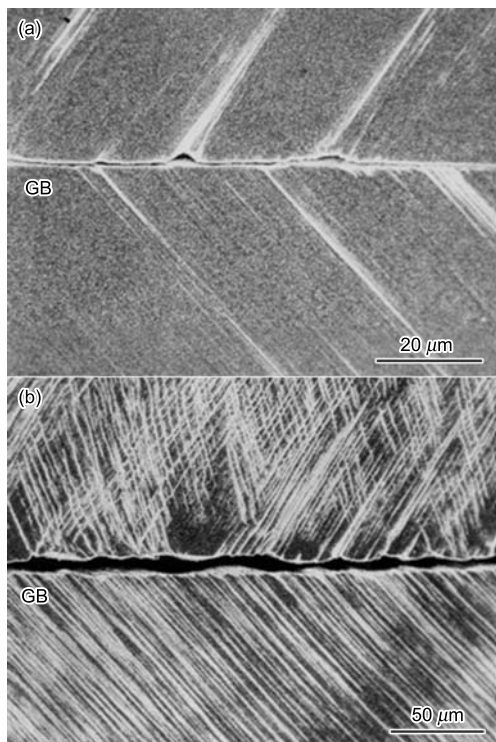


图 2  $[\bar{4}916]//[\bar{4}927]$  平行晶界 Cu 双晶体在低、高应变幅下的沿晶界疲劳开裂形貌<sup>[24-26]</sup>

Fig.2 SEM images of fatigue cracking along the GB parallel to the stress axis in the  $[\bar{4}916]//[\bar{4}927]$  Cu bicrystal deformed at strain amplitude  $\varepsilon_{p1}=5\times 10^{-4}$ , cycles  $N=2\times 10^5$  cyc (a) and  $\varepsilon_{p1}=2\times 10^{-3}$ ,  $N=2\times 10^5$  cyc (b)

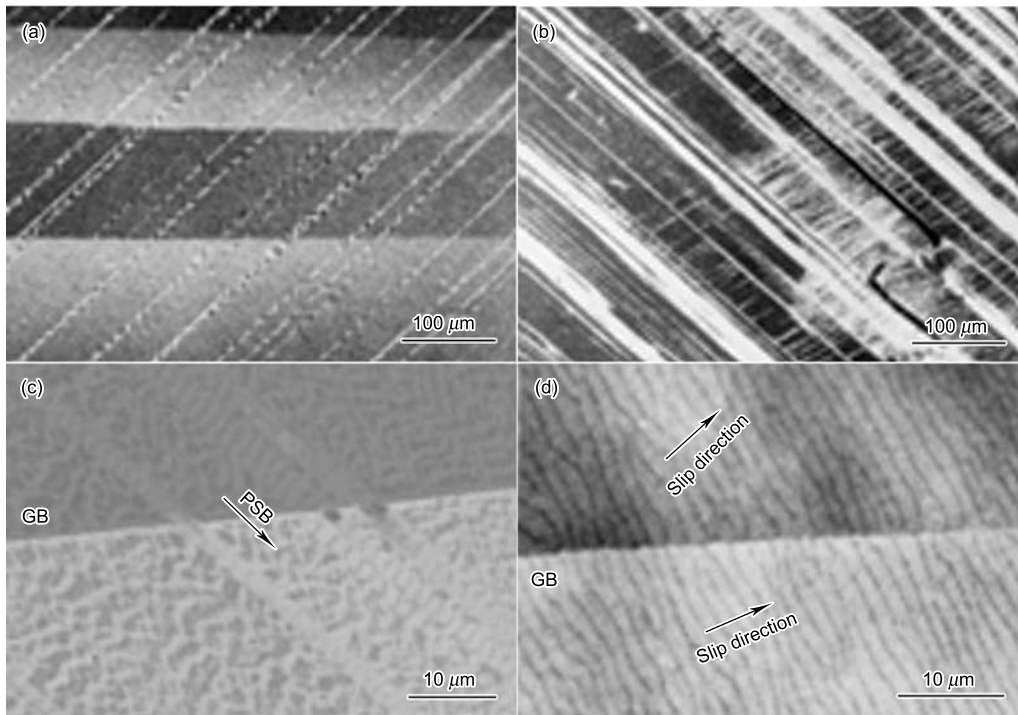


图 3 含小角晶界 Cu 多晶体疲劳后驻留滑移带与小角晶界交互作用、沿滑移带疲劳裂纹、梯状驻留滑移带与小角晶界的交互作用以及位错墙与小角晶界的交互作用

Fig.3 Interaction of PSBs with low-angle GBs (a), fatigue cracking along PSBs (b), interaction of ladder-like PSBs with low-angle GBs (c) and interaction of dislocation walls with low-angle GBs (d) in fatigued Cu polycrystal with low-angle GBs (PSB—persistent slip band)

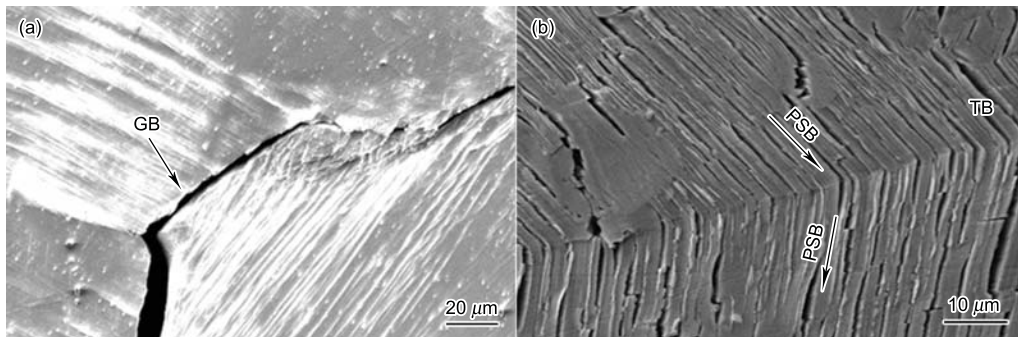


图 4 多晶体 Cu 疲劳过程中沿大角晶界开裂及沿驻留滑移带开裂

Fig.4 Fatigue cracking along large-angle GBs (a) and slip bands (b) in fatigued polycrystalline Cu

生穿晶开裂.

近期研究<sup>[19,20]</sup>表明,拥有高密度孪晶界的纳米孪晶 Cu 可以在提高强度的同时,有效地提高塑性,然而孪晶界是否能够提高材料的疲劳性能尚不清楚. Boettner 等<sup>[34]</sup>研究发现:纯 Cu 中疲劳开裂在滑移带平行于孪晶界时产生;此外,孪晶界的疲劳开裂与否也受层错能和滑移形貌影响<sup>[35,36]</sup>,但具体机理尚不清楚.在这 3 种金属材料中,除了大角晶界和滑移带疲劳裂纹外,还存在一种特殊的界面——孪晶界.为了对比孪晶界与普通大、小角晶界疲劳开裂行为的差别,对退火态的 Cu, Cu-Zn 和 Cu-Al 合金的低周疲劳损伤行为进行了大量观察.

纯 Cu 及低合金元素含量 Cu-5Al(原子分数)中含

有大量的退火孪晶界,循环变形后观察表明:疲劳裂纹往往沿孪晶界附近的强滑移带萌生,并可穿过孪晶界扩展,而没有观察到孪晶界的疲劳开裂现象,如图 4b 和 6c 所示.随着合金元素含量增多,如 Cu-10Zn(质量分数)和 Cu-8Al(原子分数)合金中,出现了孪晶界两侧的塑性变形不均匀的情况,如图 5d 所示,孪晶界两侧的滑移带变形程度存在着较大的差异.此外,铜合金在孪晶界附近开裂的行为也出现了不同情况:(1)疲劳裂纹主要沿大角晶界或沿孪晶/基体的强滑移带萌生,有时滑移带裂纹可以穿过孪晶界(图 5c);(2)疲劳裂纹也可以沿孪晶界萌生(图 5e).随合金元素含量继续增加,如 Cu-32Zn(质量分数)和 Cu-16Al(原子分数)合金中,孪晶界的疲劳开裂现象

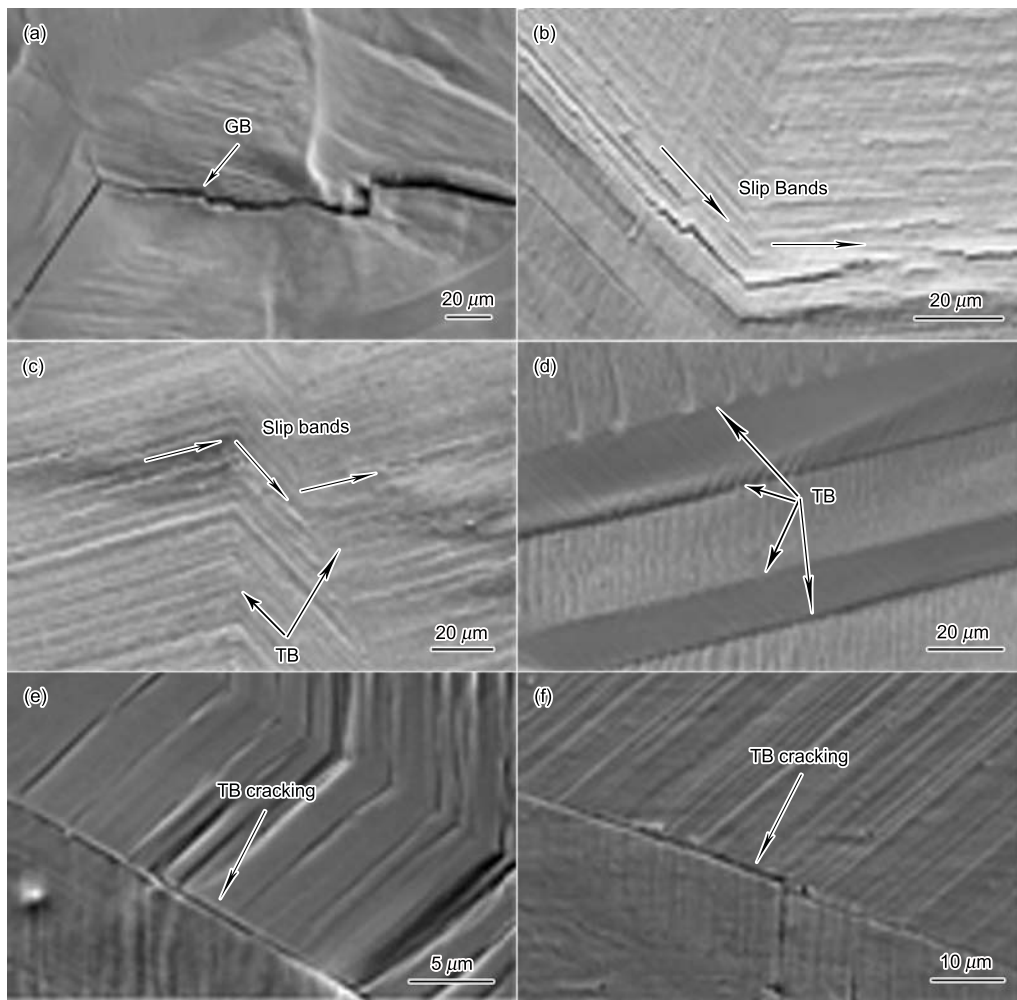


图 5 多晶体 Cu-Zn 合金的疲劳开裂行为

Fig.5 Fatigue cracking behaviors in Cu-Zn alloys

- (a) large-angle GBs cracking in Cu-10Zn (b) slip bands cracking in Cu-32Zn  
 (c) slip bands cracking near TB in Cu-10Zn (TB—twin boundary)  
 (d) different degree of plastic deformation near TB in Cu-10Zn  
 (e) TB cracking in Cu-10Zn (f) TB cracking in Cu-32Zn

相对容易观察到,有时成为疲劳开裂的主要方式(图 5f 和 6d).

为了研究上述铜合金中合金元素含量不同时对孪晶界疲劳开裂行为的影响,采用 TEM 对 Cu-5Al 及 Cu-16Al(原子分数)样品疲劳后的位错组态进行了观察.结果表明:在低 Al 含量的 Cu-5Al 样品中,由于层错能较高,位错组态呈波状滑移特征,规则的位错墙可较顺利穿过孪晶界,如图 6e 所示.而在高 Al 含量的 Cu-16Al 样品中,低的层错能使得位错组态呈平面滑移特征,并且大量位错在孪晶界处产生塞积.由于不同合金含量使层错能发生明显变化,导致孪晶界与位错之间交互作用存在较大的差异,这对孪晶界在低周疲劳过程中表现出的不同的疲劳开裂行为产生了显著的影响.

为了揭示材料中孪晶界对疲劳开裂行为的影响,首先应该了解孪晶界面结构特征.孪晶界不同于大、小角晶

界,有其独特的结构:(1)不同于小角晶界,孪晶界两侧晶粒存在着较大的取向差;(2)不同于大角晶界的非共格结构,退火孪晶界呈良好的共格关系.同时,退火孪晶界在 fcc 晶体材料中为密排面错排产生的,它本身即为  $\{111\}$  面<sup>[37]</sup>.通常,密排面有 A, B, C 这 3 种不同位置,在孪晶界两侧 3 种位置出现的顺序是对称的(图 7),而这种对称的排布决定了孪晶界两侧滑移系的特殊对应关系<sup>[36]</sup>.如图 7 所示,孪晶界面上下 2 个正四面体分别代表其两侧的 4 个滑移面,由于孪晶界面两侧原子位置分布的对称性,这 2 个四面体也是对称存在的.从图 7 中可知,位错要穿过孪晶界进行滑移时,只要以交滑移的形式滑移到另一侧的对应滑移系即可,也就是说,交滑移的难易程度可以较大地影响位错在孪晶界面处的塞积情况,进而影响孪晶界附近的疲劳开裂行为.

在退火态 Cu, Cu-Zn 和 Cu-Al 合金中,随合金元

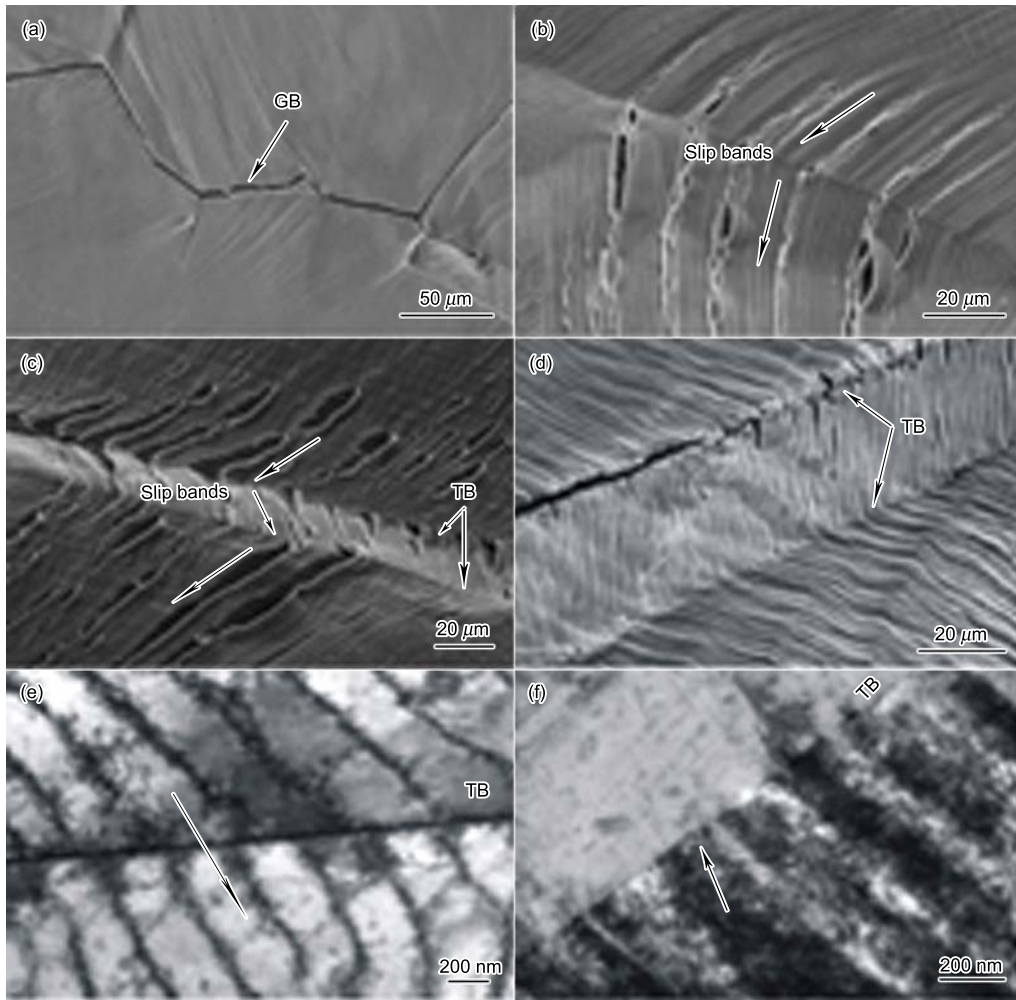


图 6 多晶体 Cu-Al 合金的疲劳开裂行为

Fig.6 Fatigue cracking behaviors in Cu-Al alloys

- (a) large-angle GBs cracking in Cu-5Al
- (b) slip bands cracking in Cu-5Al
- (c) slip bands cracking near TB in Cu-5Al
- (d) TB cracking in Cu-16Al
- (e) dislocations could across TB in Cu-5Al (shown by arrow)
- (f) dislocations piled-up at TB in Cu-16Al (shown by arrow)

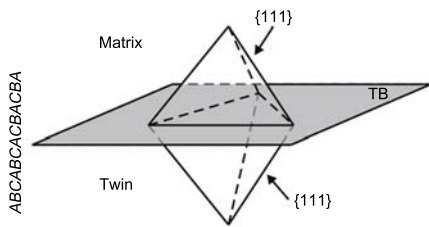


图 7 孪晶界两侧密排面的排列次序及两侧滑移系之间的关系  
 Fig.7 The arrange sequence of {111} plane near TB and the relationship of slip systems between twin and matrix

素含量的增加,层错能逐渐降低 [38],而层错能的大小影响位错的交滑移.如图 8a 所示,在位错滑移过程中,全位错往往分解成易于滑移的不全位错,2 个不全位错之间存在着一一定的斥力,与它们之间的距离  $R_1$  成反比,记为  $M/R_1$ ,其中  $M$  为比例常数.同时在 2 个不全位错间产

生一层错,而此层错会在 2 位错间产生吸引力,力的大小与层错能  $\gamma$  相等.当位错处于平衡状态时,两力相等,存在如下关系 [36]:

$$\frac{M}{R_1} = \gamma \tag{1}$$

即随层错能降低,不全位错间距增加.当不全位错在孪晶界处要发生交滑移时,它们必须恢复成全位错进行交滑移.如图 8b 所示,在高层错能材料中,不全位错间距较小,易于合并,因而相对容易穿过孪晶界面,而在低层错能材料中,不全位错间距较大,难以合并,因而容易在孪晶界产生塞积而萌生疲劳裂纹.

综上所述,在退火态 Cu, Cu-Zn 和 Cu-Al 合金中,裂纹主要沿大角晶界萌生,在高应变幅下也容易观察到滑移带裂纹.孪晶界作为一种特殊的晶界,其疲劳开裂行为受位错交滑移的难易程度影响较大.在不同合金含量的材料中,随着层错能降低,孪晶界对位错的阻碍能力逐渐增

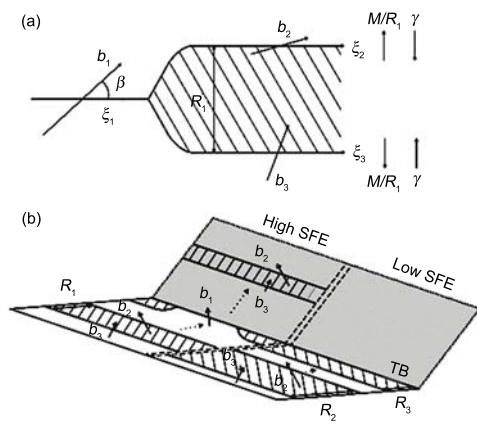


图 8 全位错分解为处于平衡状态的两不全位错和其中的层错以及在高、低层错能材料中, 不全位错与孪晶界的交互作用

Fig.8 Illustrations of dissociation of a perfect dislocation into Shockley partials (a) and the interaction between partial dislocations and TB in high and low stacking fault energy (SFE) materials (b)

强, 其疲劳开裂也变得相对容易.

### 3 Cu-Ag 双相合金界面的疲劳损伤行为

Cu-28Ag(质量分数) 为二元亚共晶合金, 炉冷获得的粗晶微观组织如图 9 所示. 由于 Cu, Ag 间相互的溶解度极其有限, 因此组织中基本的两相为纯 Cu 及纯 Ag 相. 合金的微观组织主要包括富 Cu 的枝晶及共晶组织, 在图 9a 和 b 中分别由深色和浅色区域显示. 由于 Ag 含量比较高, 共晶组织连接成网状, 完全包络了枝晶. 用 SEM 进一步观察发现: 在共晶组织区域并无沉淀物析出, 而在枝晶

上分布有大量沉淀物, 如图 9c 和 d 所示. 且沉淀物排列非常规整, 研究<sup>[39-41]</sup>报道沉淀物与基体间存在 cube-on-cube 取向关系. 在图 9 中 2 个枝晶间存在一定的衬度差, 由于共晶组织分布于枝晶间, 并不能看到明显的晶界.

除了微观组织, 还需要对组织间的关系进行研究, 因此, 使用电子背散射衍射 (EBSD) 技术对 Cu-Ag 合金的取向进行了分析, 如图 10 所示. 图 10a 为二次电子像, 图 10b 为相应区域的微观取向图, 其中黑线代表大角界面 ( $\geq 15^\circ$ ). 仔细观察发现, 共晶组织与先共晶凝固的枝晶间的取向一致或者取向差极小, 这可能与亚共晶组织的形核机制有关, 即共晶组织依附在枝晶上形核并长大<sup>[41]</sup>. 还有一种情况, 依附在一个枝晶上的共晶组织与另一个枝晶间的界面通常为大角界面. 因此为讨论方便, 定义两类界面, 即 I 类界面和 II 类界面, 分别代表大角相界和小角(或同取向)相界. 同时还发现, 在共晶组织内部存在小块区域, 其取向不同于周围组织.

单相材料内部存在大量的晶界, 与之相比, Cu-Ag 合金的微观组织比较复杂, 其内部存在大量的相界面, 本文将主要研究在循环载荷作用下其疲劳损伤机制. 如上所述, 在单相 fcc 金属中, 滑移带和大角晶界是主要的疲劳开裂位置<sup>[21-32]</sup>. 在双相不锈钢、亚共晶铝硅合金和双相钛合金中, 相界开裂通常由两相的应变不相容性造成<sup>[42-45]</sup>. 而在 Cu-Ag 两相合金中, 虽然存在大量的相界面, 但实验发现, 大部分相界面在经历一定周次循环加载后仍能保持完好, 显示出良好的抗疲劳性能, 而只有一部分相界面和滑移带出现疲劳裂纹. 为了揭示产生这种不同的根源及

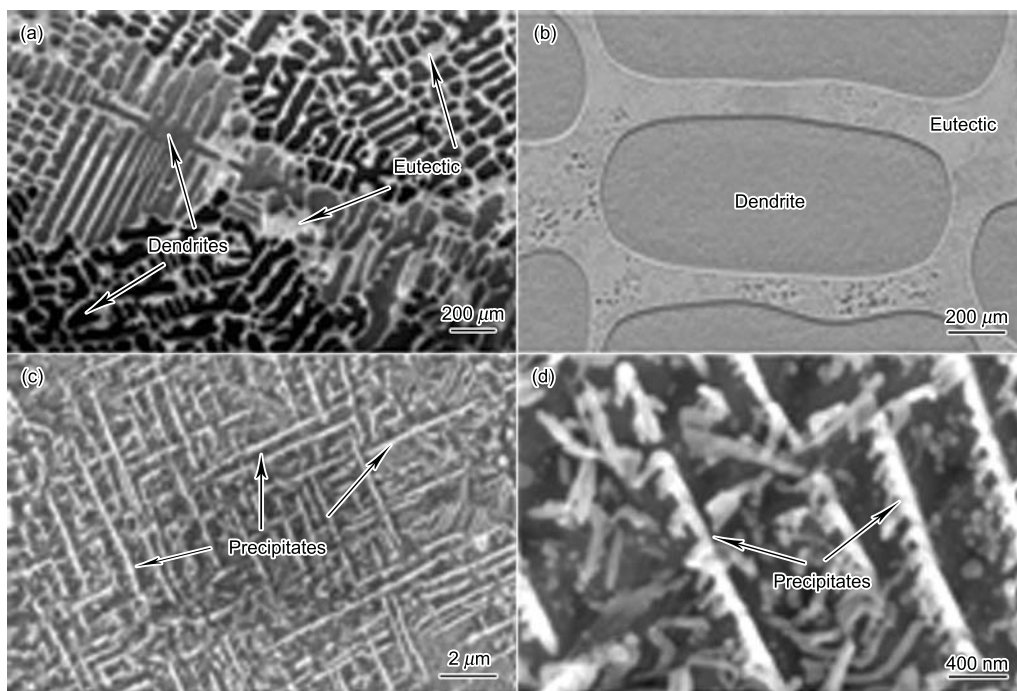


图 9 Cu-28Ag 合金在光学显微镜和 SEM 下的组织形貌

Fig.9 Microstructures of etched Cu-28Ag alloy taken by optical microscope (a) and SEM (b—d)

疲劳损伤机制，需要把 Cu-Ag 合金的微观组织和相应的疲劳损伤结果有效地联系起来进行分析。

图 9c 和 d 显示了枝晶上分布大量的富 Ag 沉淀物，但是在疲劳加载时仍能很清晰地观察到滑移带出现，同时也观察到了沿滑移带开裂，如图 11 中黑色箭头所示。这是因为沉淀物和基体枝晶间具有 cube-on-cube 取向关系<sup>[39-41]</sup>，使其共面滑移系能够启动所致，其中滑移带裂纹可以采用 Essmann 等<sup>[9]</sup>提出的表面粗糙化模型来解

释。同时还观察到大量的滑移带连续穿过枝晶和共晶组织，且沿滑移带疲劳裂纹也能连续穿过两者，如图 11 中白色箭头所示。从图 10b 的取向图可以看出，这时共晶组织和枝晶间的界面应该为 II 类界面，考虑到 Cu 相和 Ag 相均为 fcc 结构，相同的晶体结构和共面滑移系使滑移带连续穿过两者界面相对容易。

除沿滑移带疲劳开裂外，实验中还观察到一些相界疲劳开裂现象，如图 12 所示。图 12a 中在裂纹两侧分布着

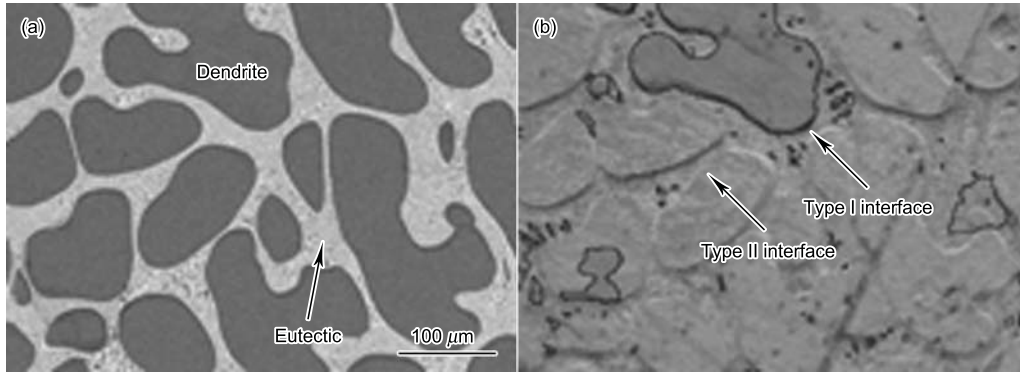


图 10 Cu-28Ag 合金的扫描背散射电子图像以及同一区域的菊池带衬度和大角界面

Fig.10 Electron backscattered diffraction image (a) and Kikuchi band contrast and high-angle boundary map of the same area (b) of Cu-28Ag alloy

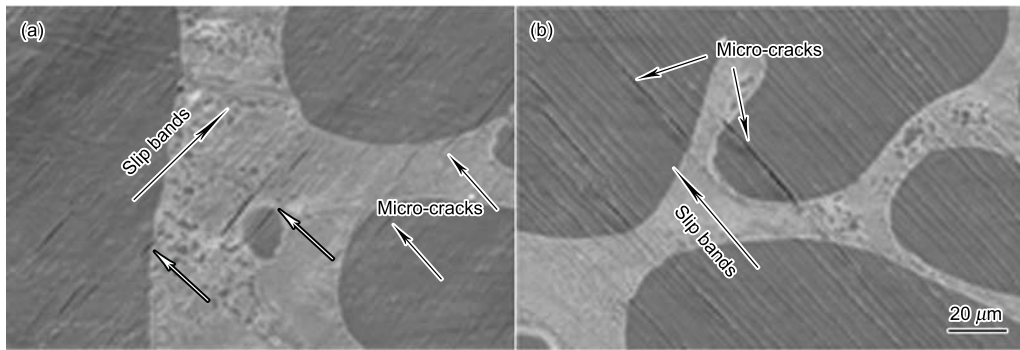


图 11 沿滑移带的疲劳开裂

Fig.11 Fatigue cracking along the SBs under  $\epsilon_{p1}=5 \times 10^{-4}$ ,  $N=10^4$  cyc (a) and  $\epsilon_{p1}=7.5 \times 10^{-4}$ ,  $N=5 \times 10^3$  cyc (b), the SBs can pass continuously through the type II interface, as indicated by white arrows

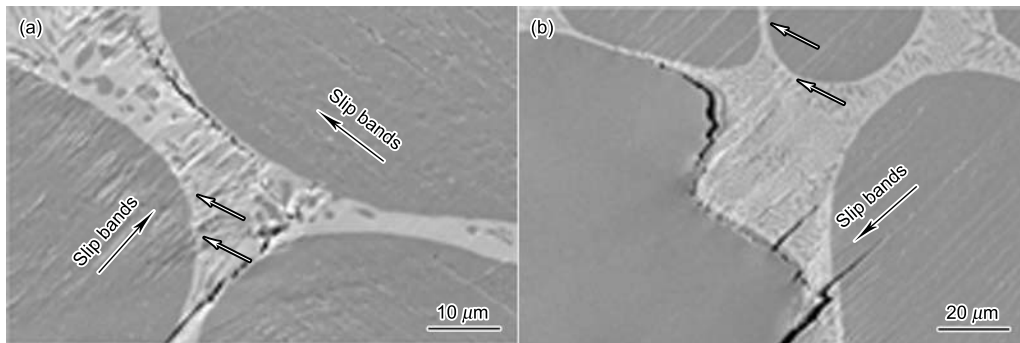


图 12 沿相间界面的疲劳开裂

Fig.12 Fatigue cracking along the interphase interfaces under  $\epsilon_{p1}=5 \times 10^{-4}$ ,  $N=10^4$  cyc (a) and  $\epsilon_{p1}=5 \times 10^{-4}$ , loading to failure (b), the SBs can pass continuously through the type II interface, as indicated by white arrows



不同方向的滑移带,因此可以推测沿开裂位置为 I 类界面,即包含大角相界面.同时在裂纹一侧的共晶组织却能保持组织的完整,并无疲劳损伤发生,如图 12 中的白色箭头所示.通常单相材料晶界疲劳开裂可以采用 Mughrabi 等<sup>[31]</sup>提出的 PSB-GB 机制进行解释,基于 Zhang 和 Wang 等<sup>[24,26]</sup>对不同取向差晶界 Cu 双晶体疲劳开裂的分析,Cu-Ag 合金中相界疲劳开裂也可以采用类似的机制进行解释.在疲劳加载过程中,滑移带所携带的位错在遇到 II 类界面时能够连续通过,因此位错不会在此界面处塞积,也不会有界面疲劳开裂,从而显示出好的抗疲劳性能;但是当滑移带遇到 I 类界面时,由于界面两侧取向差较大,位错在界面处塞积,随循环累计应变增加,将在界面处塞积更多的位错,造成界面处局部应力不断升高,当应力集中达到一定程度后,会在局部区域产生微裂纹,进一步增加循环周次,疲劳裂纹互相连接,最后形成较大的疲劳裂纹.这表明,对于具有相同晶体结构的 fcc 两相合金,其不同界面的疲劳损伤机制在某种程度上与单相合金具有一定的相似性.

总之,Cu-Ag 合金由于包含具有相同晶体结构的富 Cu 相和富 Ag 相,以及两相间独特的取向关系,其疲劳性能从根本上不同于其它的两相材料,如双相不锈钢、亚共晶铝硅合金和双相钛合金.本质上其疲劳损伤机制与纯 Cu 比较相似.总体来说,对于 I 类界面,位于 2 个枝晶间,其疲劳性能与纯 Cu 的晶界相对应;而对于 II 类界面,位

于枝晶内部,其取向与枝晶具有一致性,因此在疲劳加载时,也就容易理解为什么此类晶内界面具有好的抗疲劳性能.试想对于 Ag 含量低的合金来说,当共晶组织不能连成网状时,其会以孤岛状分布在枝晶间和晶内,此时 2 个相邻枝晶会直接接触,意味着可以直接出现晶界,在疲劳加载时,伴随着枝晶间相界的开裂,晶界开裂也会是一个普遍现象.

#### 4 Cu/无铅焊料互连界面的疲劳损伤行为

除上述典型的单相和两相合金外,在微电子互连封装领域,还存在由不同焊料与基体焊接而形成的各种互连界面,其中沿基体/无铅焊料界面的疲劳破坏是微电子互连界面中比较常见的一种破坏形式.随着微电子技术的发展,焊料日益需要在动态变化(温度、应力分布)的环境下使用,因此,更好地理解各种不同互连界面疲劳破坏机制变得非常重要<sup>[46]</sup>.本文通过热回流方法制备了 Sn-4Ag/Cu, Sn-58Bi/Cu 和 Sn3.8Ag0.7Cu/Cu 这 3 种典型无铅焊料与纯 Cu 连接的界面<sup>[47-49]</sup>,分别在不同温度下时效一定时间,使界面化合物(IMC)厚度增加;然后在不同的循环载荷作用方式进行疲劳实验.

图 13 为 Sn-4Ag/Cu 焊点在垂直于互连界面方向的循环载荷作用下的变形和断裂形貌.其中图 13a 为焊后原始态样品在 35 MPa 交变应力作用下循环  $10^4$  cyc 后的界面形貌.可见,由于基体 Cu,焊料以及界面金属间化合物  $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  之间的变形不匹配,在界面附近

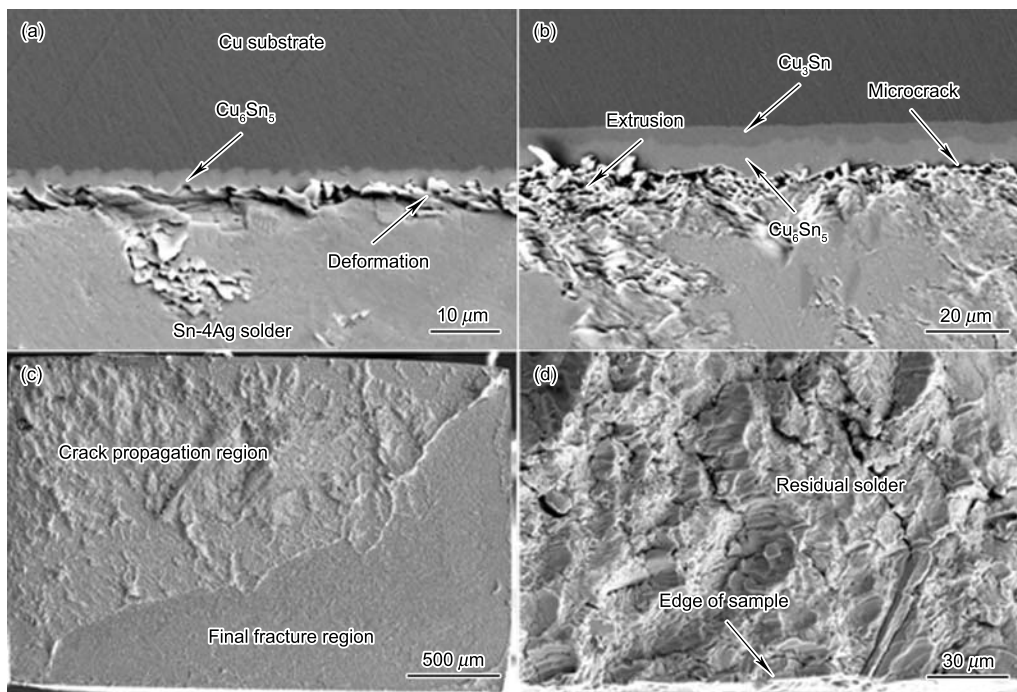


图 13 Sn-4Ag/Cu 界面疲劳裂纹萌生和断口形貌

Fig.13 Fatigue crack initiations and fracture morphologies of the Sn-4Ag/Cu interfaces

(a) cross section image of the as-soldered sample, cyclis stress amplitude  $\sigma_a=35$  MPa,  $N=1 \times 10^4$  cyc

(b) cross section image of the sample aged at 180 °C for 16 d,  $\sigma_a=30$  MPa,  $N=1 \times 10^4$  cyc

(c) fatigue fracture surface (d) microstructure of crack propagation region

的焊料中产生了严重的应变集中<sup>[50]</sup>, 焊料和界面金属间化合物之间出现微裂纹. 随着循环周次增加, 微裂纹将连接形成长裂纹并扩展入焊料. 图 13b 为 180 °C 时效 16 d 的样品在 30 MPa 循环  $10^4$  cyc 后的界面形貌. 可见, 时效态界面虽然界面化合物层明显变厚, 但其疲劳损伤行为与原始态界面基本相同, 即疲劳裂纹沿  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /焊料界面萌生. 宏观疲劳断口明显分为裂纹扩展区和最后断裂区 2 个部分, 如图 13c 所示. 裂纹扩展区被严重变形的焊料薄层覆盖 (见图 13d), 表明疲劳裂纹在靠近界面的焊料内部扩展; 最后断裂区较为平坦, 表面为破碎的金属间化合物晶粒, 说明最后断裂为穿晶脆性断裂, 与高应变速率下的拉伸断口相同<sup>[51]</sup>. 以上结果表明: 对于 Sn-4Ag/Cu 焊点, 其中存在多个界面, 即: 基体 Cu/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

界面、 $\text{Cu}_3\text{Sn}/\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  界面以及  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /焊料界面, 在循环载荷作用下疲劳裂纹通常萌生于  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /焊料界面处, 即使经过一定时间时效, 其它 2 个界面也相对较难萌生疲劳裂纹.

图 14 为 Sn-58Bi/Cu 焊点在垂直于界面方向的载荷作用下的变形和断口形貌. 图 14a 为原始态样品在 55 MPa 交变应力作用下循环 3000 cyc 后的界面形貌. 由于 Sn-Bi 焊料具有较高的屈服强度<sup>[52]</sup>, 靠近界面的焊料塑性变形程度与 Sn-Ag/Cu 界面相比明显较小; 图 14b 为时效 5 d 的样品在 45 MPa 交变应力作用下循环 2000 cyc 后的界面形貌. 由图 14a 和 b 可见, 对于原始态和短时间时效的 Sn-Bi/Cu 界面, 疲劳开裂沿  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ /焊料界面发生. 相应的宏观疲劳断口观察表明: 断口同样由疲

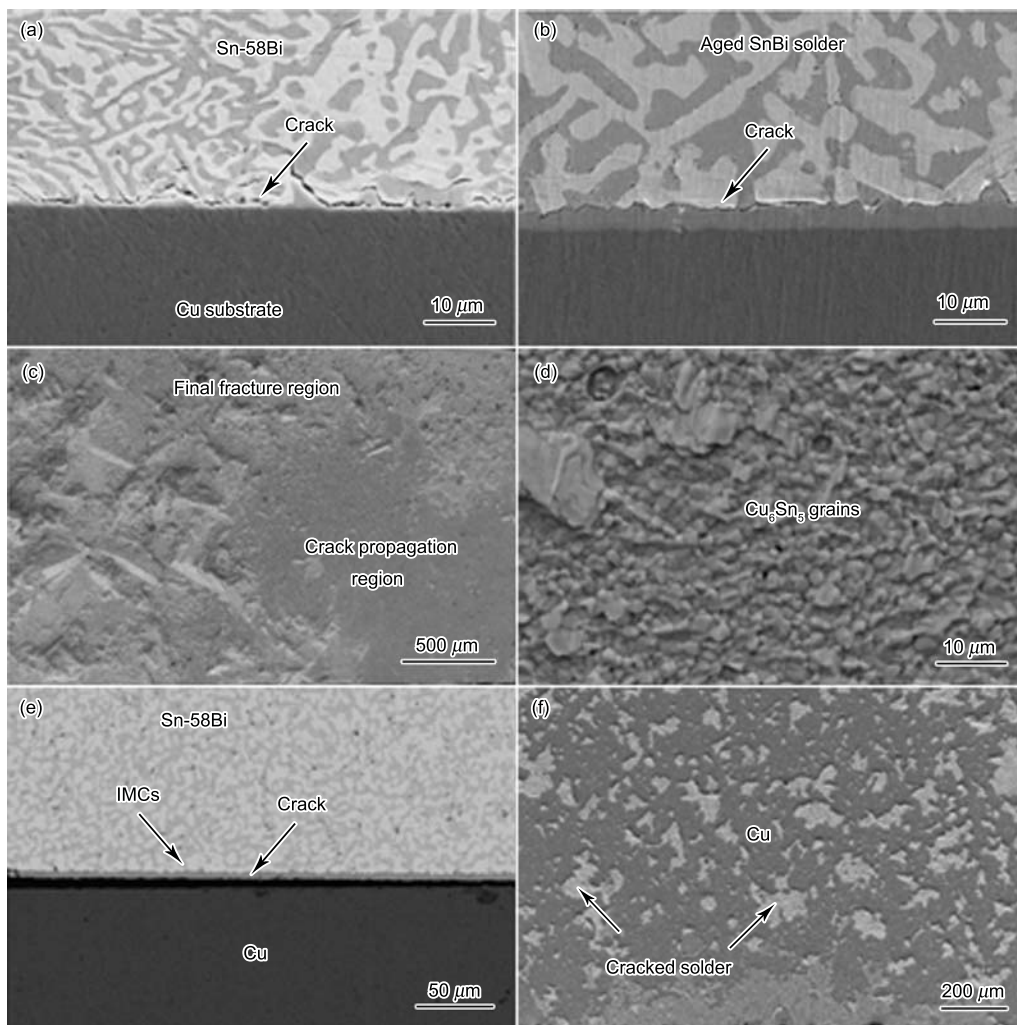


图 14 Sn-58Bi/Cu 界面疲劳裂纹萌生和断口形貌

Fig.14 Fatigue crack initiations and fracture morphologies of Sn-58Bi/Cu interfaces

(a) cross section of the as-soldered sample,  $\sigma_a=55$  MPa,  $N=3000$  cyc

(b) cross section of the sample aged at 120 °C for 5 d,  $\sigma_a=45$  MPa,  $N=3000$  cyc

(c) macroscopic fatigue fracture surface

(d) microstructure of crack propagation region of sample aged at 120 °C for 5 d

(e) side surface of sample aged at 120 °C for 8 d (IMCs—intermetallics compounds)

(f) fracture surface of sample aged at 120 °C for 8 d

劳裂纹扩展区和最后断裂区 2 个部分组成, 如图 14c 所示. 与 Sn-Ag/Cu 界面疲劳断口所不同的是扩展区表面是完整的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  晶粒 (图 14d), 这表明裂纹是沿焊料/ $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  界面扩展; 最后断裂区则为解理断裂的焊料, 与 Sn-Bi/Cu 界面拉伸断口相同, 说明最后断裂发生在靠近界面的焊料内部. 而长时间时效的 Sn-Bi/Cu 样品在很低的循环载荷作用下即迅速发生断裂, 界面连接强度大大下降. 图 14e 为时效 8 d 的样品. 可见, 断裂发生在  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$  界面. 疲劳断口大部分区域为裸露的 Cu, 只有少量焊料可见, 如图 14f 所示, 表明未经裂纹萌生和扩展即迅速发生脆性断裂. 这一方面表明疲劳损伤机制已经发生变化, 更重要的是说明随时效时间增加导致 Bi 在金属间化合物/Cu 界面处发生偏聚, 使该互连界面发生了韧脆转变现象, 这与以前的文献报道<sup>[53-55]</sup>是一致的. 由于时效导致的 Bi 在界面上偏聚和随后的韧脆转变是制约 Sn-Bi/Cu 界面在微电子互连方面应用的障碍之一, 如何消除或降低界面脆性的研究<sup>[49,56]</sup>正在开展之中.

图 15 为 Sn-3.8Ag-0.7Cu/Cu 单晶界面在平行于界面方向载荷作用下的界面损伤过程. 在循环载荷作用

下, Cu 单晶体中出现驻留滑移带, 随着循环周次增加驻留滑移带增多和变宽, 表明 Cu 的塑性应变变量不断增加. 经历一定周次后, 界面处金属间化合物出现断裂; 界面附近焊料的塑性变形程度也不断增加, 界面 IMC 断裂产生的裂纹扩展到焊料/IMC 界面, 焊料和 IMC 间出现明显裂纹. 时效态样品 IMC 层发生垂直于界面和载荷方向的开裂. 由于焊料在 Cu 基体的带动下变形, 而随着裂纹的发展, 界面变形传递能力逐渐下降, 焊料和基体的相对变形逐渐增加, 导致进一步的开裂. 曾认为界面化合物层的断裂是由于驻留滑移带的撞击所致<sup>[48]</sup>, 但是在一些实验中发现, 即使不出现驻留滑移带, 界面 IMC 层也会出现类似的断裂, 表明驻留滑移带撞击不是决定因素. 由于界面化合物硬而脆, 只能发生弹性变形, 根据其断裂强度判断, 可发生的变形量较小. 在应变控制疲劳过程中, Cu 和 IMC 层同步变形, 总变形量不断增加, 当达到界面化合物发生断裂所对应的应变时, 化合物层发生垂直于载荷方向的断裂. 注意到部分裂纹与驻留滑移带在表面的露头对应, 因此, 驻留滑移带撞击可能是化合物层断裂的一个诱因.

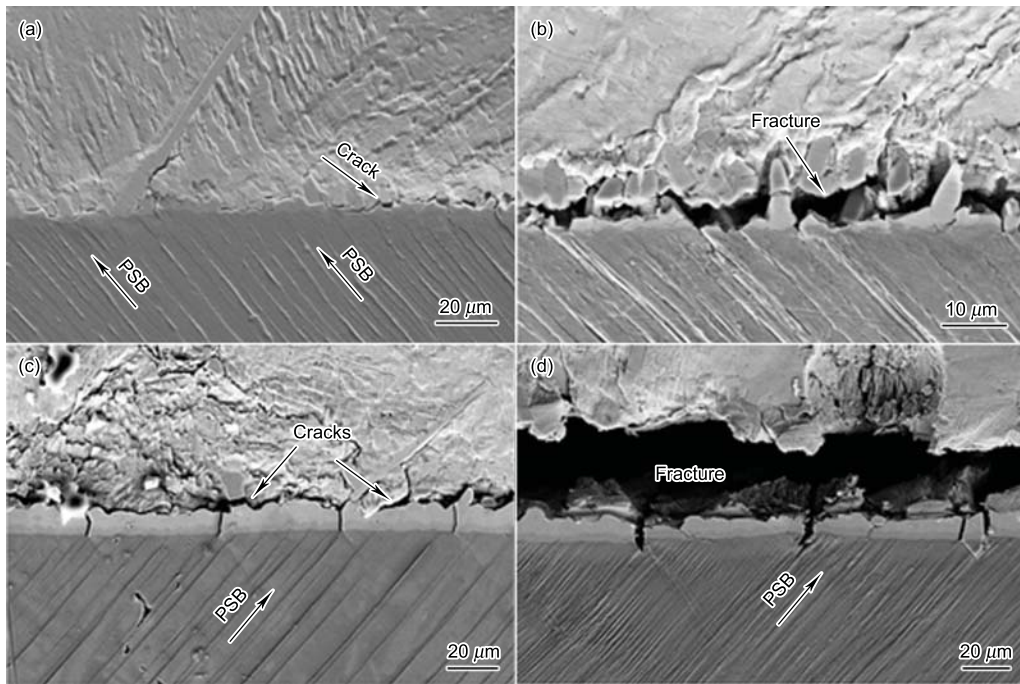


图 15 Sn-3.8Ag-0.7Cu/Cu 单晶体水平界面在  $10^{-3}$  塑性应变幅下的疲劳破坏行为  
**Fig.15** SEM images of fatigue damage behavior of Sn-3.8Ag-0.7Cu/Cu single crystal interfaces under a plastic strain amplitude of  $10^{-3}$

- (a) as-reflowed sample, deformed by 3000 cyc
- (b) as-reflowed sample, deformed by 4000 cyc
- (c) aged sample at 170 °C for 7 d, deformed by 2000 cyc
- (d) aged sample at 170 °C for 7 d, deformed by 3000 cyc

## 5 结论

(1) 对于纯 Cu 双晶体与多晶体, 疲劳损伤开裂的难易程度顺序为: 小角晶界、驻留滑移带和大角晶界。

(2) 退火态 Cu, Cu-Zn 和 Cu-Al 合金中疲劳开裂以大角晶界为主, 滑移带在高应变幅下也萌生疲劳裂纹, 而孪晶界相对较难萌生疲劳裂纹。孪晶界的疲劳开裂与位错的交滑移能力有关。在低层错能材料中, 交滑移难于发生, 孪晶界处容易塞积大量的位错, 因而孪晶界易于开裂; 在高层错能材料中, 交滑移易于发生, 位错可穿过孪晶界进行滑移, 孪晶界难于开裂。

(3) Cu-Ag 合金中, Cu 基体上分布大量的 Ag 沉淀物, 但在疲劳加载时仍能观察到明显的滑移带, 这可以归结为两者间的 cube-on-cube 取向关系及相同的晶体结构, 使得共面滑移系能够同时启动。对于 Cu-Ag 合金中的 II 类界面, 两侧取向差较小或取向一致, 在疲劳加载时, 这种界面的抗疲劳损伤的行为可归结为滑移带携带的位错能够连续穿过界面, 而无位错塞积, 这与小角晶界 Cu 晶体的疲劳损伤行为相似。Cu-Ag 合金中的疲劳裂纹主要沿滑移带和具有大角取向差的 I 类界面处萌生, 对于 I 类界面开裂, 可以由 PSB-GB 机制进行解释。

(4) 在垂直于界面的循环载荷作用下, Sn-Ag/Cu 界面疲劳裂纹沿 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/焊料界面萌生, 在靠近界面的焊料内部扩展至发生脆性断裂。短时间时效的 Sn-Bi/Cu 界面疲劳裂纹在 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>/焊料界面萌生并沿该界面扩展至最后断裂发生; 而长时间时效的 Sn-Bi/Cu 样品在很低的载荷下即沿 IMC/Cu 界面发生开裂, 界面强度大大下降。Sn-Ag-Cu/Cu 单晶体界面在平行于界面的载荷作用下, 基体 Cu, 焊料以及界面 IMC 发生同步的变形, 当应变积累到 IMC 层的断裂极限时, IMC 层发生断裂产生垂直于界面的裂纹。垂直裂纹扩展到 Cu/焊料界面并连接导致水平开裂, 界面的变形传递能力下降, 导致焊料和 Cu 基体进一步脱离。

## 参考文献

- [1] Suresh S, translated by Wang Z G, *et al.* *Fatigue of Materials*. Beijing: National Defence Industry Press, 1999: 1  
(Suresh S 著; 王中光, 等译. 材料的疲劳. 北京: 国防工业出版社, 1999: 1)
- [2] Albert W A J. *Arch Mineral, Geognosie, Bergbau Huttenkunde*, 1838; 10: 215
- [3] Ewing J A, Humfrey J C. *Philos Trans R Soc London*, 1903; 200A: 241
- [4] Schmid E, Boas W. *Plasticity of Crystals*. London: Chapman and Hall, 1968: 1
- [5] Seeger A. *Dislocation and Mechanical Properties of Crystals*. New York: John Wiley, 1957: 1
- [6] Honeycombe R W K. *Plastic Deformation of Metals*. London: Cambridge Press, 1969: 1
- [7] Klesnil M, Lukas P. *Fatigue of Materials*. 3rd Ed., Amsterdam: the Netherlands, 1992: 1
- [8] Thompson N, Wadsworth N J, Louat N. *Philos Mag*, 1956; 1: 113
- [9] Essmann U, Gosele U, Mughrabi H. *Philos Mag*, 1981; 44: 405
- [10] Basinski Z S, Pascual R, Basinski S J. *Acta Metall*, 1983; 31: 591
- [11] Hunsche A, Neumann P. *Acta Metall*, 1986; 34: 207
- [12] Kim W K, Laird C. *Acta Metall*, 1978; 26: 789
- [13] Liu W, Bayerlein M, Mughrabi H, Day A, Quedstedt P N. *Acta Metall Mater*, 1992; 40: 1763
- [14] Watanabe T. *Res Mech*, 1984; 11: 47
- [15] Watanabe T, Fujii H, Oikawa H, Arai K I. *Acta Metall*, 1989; 37: 47
- [16] Aust KT, Erb U, Palumbo G. *Mater Sci Eng*, 1994; A176: 329
- [17] Pan Y, Adams B L, Olson T, Panayotou N. *Acta Mater*, 1996; 44: 4685
- [18] Adams B L, Zhao J W, Ohara D. *Acta Metall Mater*, 1990; 38: 953
- [19] Lu L, Shen Y F, Chen X H, Qian L H, Lu K. *Science*, 2004; 304: 422
- [20] Shen Y F, Lu L, Lu K. *Scr Mater*, 2005; 52: 989
- [21] Zhang Z F, Wang Z G. *Mater Sci Eng*, 1999; A271: 449
- [22] Hu Y M, Wang Z G. *Scr Mater*, 1996; 34: 1019
- [23] Zhang Z F, Wang Z G, Li S X. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*, 1998; 21: 1307
- [24] Zhang Z F, Wang Z G. *Acta Mater*, 2003; 51: 367
- [25] Zhang Z F, Wang Z G, Hu Y M. *Mater Sci Eng*, 1999; A269: 136
- [26] Zhang Z F, Wang Z G. *Prog Mater Sci*, 2008; 53: 1025
- [27] Zhang Z F, Li X W, Su H H, Wang Z G. *J Mater Sci Technol*, 1998; 14: 211
- [28] Zhang Z F, Wang Z G, Eckert J. *J Mater Res*, 2003; 18: 1031
- [29] Figueroa J C, Laird C. *Mater Sci Eng*, 1983; 60: 45
- [30] Huang H L, Ho N J. *Mater Sci Eng*, 2000; A293: 7
- [31] Mughrabi H, Ackermann F, Herz K. *ASTM STP*, 1983; 811: 5
- [32] Polak J, Liskutin P. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*, 1990; 13: 119
- [33] Polak J, Vasek A, Obrtlík K. *Fatigue Fract Eng Mater Struct*, 1996; 19: 147
- [34] Boettner R C, McEvily A J, Liu Y C. *Philos Mag*, 1964; 10: 95
- [35] Zhang P, Duan Q Q, Li S X, Zhang Z F. *Philos Mag*, 2008; 88: 2487
- [36] Qu S, Zhang P, Wu S D, Zang Q S, Zhang Z F. *Scr Mater*, 2008; 59: 1131
- [37] Hirth J P, Lothe J. In: Hirth J P, Lothe J eds., *Theory of Dislocations*, 2nd Ed., New York: John Wiley and Sons Inc., 1982: 306
- [38] Murr L E. In: Murr L E ed., *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, MA: Addison-Wesley Publishing Company, 1975: 145
- [39] Han K, Vasquez A A, Xin Y, Kalu P N. *Acta Mater*, 2003; 51: 767

- [40] Rao G, Howe J M, Wynblatt P. *Scr Metall Mater*, 1994; 30: 731
- [41] Tian Y Z, Zhang Z F. *Mater Sci Eng*, 2009; A508: 206
- [42] Stolarz J, Madelaine-Dupuich O, Magnin T. *Mater Sci Eng*, 2001; A299: 275
- [43] Lefranc P, Doquet V, Gerland M, Sarrazin-Baudoux C. *Acta Mater*, 2008; 56: 4450
- [44] Motoyashiki Y, Brückner-Foit A, Sugeta A. *Eng Fract Mech*, 2008; 75: 768
- [45] Alvarez-Armas I, Marinelli M C, Malarria J A, Degallaix S, Armas A F. *Int J Fatigue*, 2007; 29: 758
- [46] Abtew M, Selvaduray G. *Mater Sci Eng*, 2000; R27: 95
- [47] Zhang Q K, Zou H F, Zhang Z F. *J Electronic Mater*, 2009, in press
- [48] Zhu Q S, Zhang Z F, Shang J K, Wang Z G. *Mater Sci Eng*, 2006; A435-436: 588
- [49] Zou H F, Zhang Q K, Zhang Z F. *Scr Mater*, 2009; 61: 308
- [50] Lee H T, Chen M H, Jao H M, Liao T L. *Mater Sci Eng*, 2003; A358: 134
- [51] Zhang Q K, Zhang Z F. *J Alloy Compd*, 2009, under review
- [52] Glazer J. *Inter Mater Rev*, 1995; 40(2): 65
- [53] Zhu Q S. *PhD Thesis*, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, 2008  
(祝清省. 中国科学院金属研究所博士学位论文, 沈阳, 2008)
- [54] Liu P L, Shang J K. *Scr Mater*, 2001; 44: 1019
- [55] Liu P L, Shang J K. *J Mater Res*, 2001; 16: 1651
- [56] Zou H F, Zhang Q K, Tian Y Z, Zhang Z F. *J Appl Phys*, received