文章编号:1004-0609(2009)10-1782-07

Sn-30Bi-0.5Cu 低温无铅钎料的微观组织及其力学性能

张富文,徐 骏,胡 强,贺会军,王志刚

(北京有色金属研究总院 北京康普锡威焊料有限公司,北京 100088)

摘 要:通过在 Sn-Bi 钎料中添加 Cu 元素制备新型 Sn-30Bi-0.5Cu 低温无铅钎料,对无铅钎料的力学性能及微观 组织进行分析。结果表明:Cu 元素的加入抑制 Bi 元素在钎料/铜界面处的偏析,避免形成粗大的富 Bi 带,并能 够在钎料基体中原位生成 Cu-Sn 金属间化合物(Intermetallic compounds, IMC);当 Cu 含量约为 0.5%(质量分数)时, 钎料的抗拉强度和伸长率等力学性能指标最佳,并能够提高其抗振动可靠性。这主要是由于在钎料基体中原位形 成的棒状或杆状 IMC 能有效地将脆性薄弱面钉扎和在 β-Sn 软相基体中形成钉轧强化,改善钎料的微观组织形态, 从而提高钎焊强度和焊点的抗振动冲击可靠性,使其性能强于 Sn-Bi 共晶的性能而接近于 Sn-Bi-Ag 钎料的, Sn-30Bi-0.5Cu 钎料在拉伸过程中断口存在韧性和脆性两种混合型断口。

关键词:无铅钎料;Sn-Bi-Cu;低熔点;力学性能

中图分类号:TG 425 文献标识码: A

Microstructures and mechanical properties of Sn-30Bi-0.5Cu low-temperature lead-free solder

ZHANG Fu-wen, XU Jun, HU Qiang, HE Hui-jun, WANG Zhi-gang

(Beijing COMPO Solder Co. Ltd., General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: A new type of low-temperature solder, Sn-30Bi-0.5Cu was fabricated by adding Cu elements into the tin-bismuth series solder. The microstructures and mechanical properties of the solder were studied. The results show that the addition of Cu elements can restrain the segregation of bismuth in the interface between solder and Cu pad, prevent the bismuth from forming into bulky crystal as strips, and in-situ form Cu-Sn intermetallic compounds(IMCs) in tin-bismuth solder. When the mass fraction of Cu is about 0.5%, both of the tensile strength and elongation reach to the best values, and the vibration reliability increases. The reason is that the addition of Cu element can improve the microstructures of the Sn-Bi-Cu solder by forming appropriate rod-like shape fine IMC crack pinning and strengthening β -Sn soft matrix, thus strengthening its soldering and vibration mechanical properties which are close to those of Sn-Bi-Ag solder and far more than those of the Sn-Bi eutectic solders. Two types of fracture occur. During the tension tests the fracture surface type of the Sn-30Bi-0.5Cu solder is a mixed fracture surface of plastic and brittle. **Key words:** lead-free solder; Sn-Bi-Cu; low melting point; mechanical properties

低温无铅钎料具有焊接方便和节能环保等特点, 广泛应用于发光二极管、液晶显示器、散热器、高频 头、防雷元件、火警报警器、温控元件、空调安全保

护器、柔性板、热敏电子元器件以及加热温度较低元件的低温焊接中^[1-6]。

Sn-Bi 系无铅钎料因其熔点较低、润湿性良好而

基金项目:科技支撑计划资助项目(2006BAE03B02-2);2007 年度北京市科委企业创新应用自主知识产权与技术标准试点专项资金资助项目 (Z0705005)

收稿日期:2008-09-27;修订日期:2009-06-18

通讯作者:张富文,工程师;电话:010-82241233;E-mail:zfw6@yahoo.com.cn

被广泛应用于低温焊接领域。国内外许多研究者对此 进行了深入研究^[4-7],发现合金成分含量变化对其力学 性能的影响较大,且由于其焊接界面层不稳定导致可 靠性较差。特别是当 Sn-Bi 系钎料偏离共晶成分时, 熔程显著增大,在凝固过程中容易出现枝晶偏析和组 织粗大化,在应力不平衡条件下易导致剥离危害^[7-9]。 FELTON 等及李元山等^[6,10-14]研究发现,在 Sn-Bi 钎 料中添加 Ag 具有改善合金塑性的效果,其伸长率的 变化非常明显,在添加 0.5%~1.0%Ag 时,伸长率达到 较高值,但贵金属 Ag 的加入将导致成本明显提高。 本文作者采用成本低廉的 Cu 元素替代贵金属 Ag 制备 Sn-30Bi-0.5Cu 钎料,并对其组织和力学性能进行深入 研究。

1 实验

将纯度为 99.99%的锡锭和纯度 99.95%的电解铜 在真空感应加热条件制备成成分均匀的 Sn-5Cu 中间 合金,再将其在普通电阻炉中采用 KCl 和 LiCl 混合熔 盐覆盖保护和液面下动态搅拌条件下于 400 .在保 护条件下按照合金配比制备成不同 Cu 含量的 Sn-Bi-Cu 无铅钎料合金,凝固过程采用水冷模具浇注 成 d22 mm 棒坯。参照日本工业标准 JIS-Z-3198 制 备拉伸样及铜焊接试样以备测试。本实验的力学性能 按照GB/T228—2002的方法在北京有色金属研究总院 AG-50KNE 型万能材料实验机上测定,拉伸速度 5 mm/min,每个数据点测试3个试样取平均值。凝固特 性在冷却速率均为 10 /min 条件下利用 STA409PC 差热扫描量热仪(TA Instrument)测试,样品质量为 50 mg,数值处理采用软件自动计算得出。振动实验在自 行设计的 148 Hz 振动台上进行,负载直接加在铜焊接 样上,测试振动过程中铜焊接样断裂所需时间。微观 组织在北京有色金属研究总院 JSM-840 型扫描电子 显微镜和北京师范大学 S-4800 冷场发射型扫描显微 镜 HI-9021-0009 上观察分析。

2 实验结果

2.1 钎料的微观组织

图 1 所示为 Sn-30Bi-0.5Cu 合金的金相组织。图 1 中灰色基体为富 Sn 的初生 β -Sn,而在晶界部分存在 明显的类似网状亮区为富 Bi 相组织。图 2 所示为 Sn-



图1 SBC3005无铅钎料的金相组织

Fig.1 Metallograph of SBC3005 lead-free solder



图 2 SBC3005 无铅钎料的 DSC 凝固曲线



30Bi-0.5Cu 合金的 DSC 凝固曲线。由图 2 可以看出, 该合金在冷却凝固过程中有两个放热峰,这主要是由 于 Sn-30Bi-0.5Cu 为亚共晶合金,凝固过程中在 186 左右时形成初生 β -Sn 相,随后液相中的 Bi 不断增加, 在近共晶温度下,温度约为 150 产生(β -Sn+Bi)共晶 组织,一般共晶 β -Sn 依附于初晶 β -Sn 上继续长大, 构成图 1 中的网络状富 Bi 的离异共晶组织。因此,凝 固过程组织转变经历如下 3 个过程:初生 β -Sn 相凝固 析出 共晶组织(β -Sn+Bi)沿晶析出阶段 "初生相+ 共晶组织"的混合组织冷却阶段(元素扩散聚集、成分 调整以及枝晶形成阶段)。在图 1 中未发现明显的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物,这主要是由于原位形成的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物尺寸比较细小,低倍金相照片中 无法观察到。 1784

2.2 钎料的力学性能

图 3 所示为 Cu 含量对 Sn-Bi-Cu 合金抗拉强度及 伸长率的影响。从图 3 可以看出,当 Cu 含量为 0~2% 时,抗拉强度先随 Cu 含量的增加而增加;但当 Cu 含 量超过 0.5%以后,抗拉强度增加很小,甚至出现强度 降低现象;而伸长率变化随 Cu 元素含量的增加呈先 增大后减小的明显变化趋势,且随着 Cu 含量的增加, 伸长率下降很快;Cu 含量为 0.5%左右时,抗拉强度 与伸长率达到最佳值,但总体上伸长率较小,不超过 12.5%,这主要是由于合金中含有 30%Bi,使其综合 性能。图 4 所示为 Sn-30Bi-0.5Cu 钎料与 Sn-35Bi-Ag 和 Sn-58Bi 钎料的焊接铜试样的抗振动性能比较。由 图 4 可以看出,在整个载荷范围内,148 Hz 振动频率 条件下,Sn-30Bi-0.5Cu 钎料的焊接铜试样抗振动性能 总体上高于 Sn-58Bi 共晶合金的,甚至高于 Sn-35Bi-





Fig.3 Effect of mass fraction of Cu on mechanical properties of Sn-30Bi alloy



图 4 小回转间的 Sn-Bi 茶言並制焊接件的加速却注意CL较 Fig.4 Comparison of anti-vibration properties of Sn-Bi system solder/Cu pad samples at different loads

1Ag 钎料,而负载为 0~1.1 N 时,随负载质量的增加, 三者的抗振动破坏时间均缩小;而负载质量超过 1.0 N 后,标准焊点的抗振动破坏时间均小于 10 min。

3 分析与讨论

3.1 断裂类型及机理分析

图 5 所示为 Sn-30Bi-0.5Cu 钎料合金的断口形貌。 由图 5 可知,富 Sn 相(β-Sn 韧性相)基体上有许多方向 相反的类似浅显的韧窝状断口形貌,说明存在韧性断 裂过程。韧窝的存在表明合金在微小区域内发生强烈 的剪切变形,韧窝通常是由一些小微孔通过形核与长 大形成的。图 6 所示为合金断口的能谱分析结果。由 图 6 可看出,韧窝基体为初晶 β-Sn,而其韧窝凸起为 Bi 颗粒。这说明在剪切应力的作用下,断裂是从 β-Sn



图5 Sn-30Bi-0.5Cu针料断口富Sn区的SEM像

Fig.5 SEM image of Sn-rich zone of fracture in Sn-30Bi-0.5Cu solder



图6 Sn-Bi-Cu针料断口中颗粒的EDS谱

Fig.6 EDS pattern of particles on fracture surface of Sn-30Bi-0.5Cu solder alloy shown in Fig.5

和 Bi 相的界面顶端处发生。由于 β-Sn 呈四方晶格结构(Tetragonal),而 Bi 为硬而脆菱形(Rhombohedral)结构,二者严重不共格造成 Sn-Bi 间的结合性较弱^[15],在外应力作用下,首先沿 Bi 相界顶端产生裂纹微孔,继续扩展直至相互连接形成内部裂纹。由于大量固溶于 β-Sn 中的 Bi 在凝固及使用过程中会析出或长大成 Bi 颗粒,造成内部裂纹微孔的密度也较大,裂纹在小范围内扩展后就与相邻裂纹相遇,最后开裂,这也是 Sn-Bi 系钎料可靠性较低的原因之一。但反过来,微细的固溶析出 Bi 也可以明显增加富 Sn 相软基体的滑移难度,形成析出强化,从而对提高合金的强度性能和抗振可靠性是有益的。

图 7 所示为 Sn-30Bi-0.5Cu 钎料合金断口中富 Bi 区的 SEM 像。由图 7 可知,断口中大部分区域存在 有少量撕裂岭的脆性解理断裂区域(分析为脆性的富 Bi 区),断裂为典型的脆性解理断裂,这主要是由于 Bi 的菱形晶格结构决定了其滑移系较少,塑性变形难 以发生,当外应力足够大时,在晶粒内部发生开裂。 因此,钎料中 Bi 含量越高,特别是形成粗大的富 Bi 相时,钎料变得越脆。富 Bi 相增多,相当于对连续的 韧性富 Sn 相基体的割断作用增加;且 Bi 含量提高时, 易于扩散聚集在一起长大、粗化或连成富 Bi 带,导致 易发生脆性断裂,降低钎料的振动冲击阻尼容量,从 而降低振动疲劳寿命和抗冲击能力。因此, Sn-30Bi-0.5Cu 钎料在保证合适低熔点条件下,降低恶 化钎料力学性能 Bi 元素含量至 30%,可有效降低钎料 中的脆性断裂比例,以防止 Bi 的聚集和长大。



图7 Sn-30Bi-0.5Cu钎料断口富Bi区的SEM像 Fig.7 SEM image of rich-Bi zone of fracture in Sn-30Bi-0.5Cu solder

因此可以认为,Sn-30Bi-0.5Cu 钎料合金的断裂为 韧性断裂和脆性断裂两种断裂方式共同形成,而脆性 断裂所占比例与 Bi 的含量及存在状态有关。此外,当 外在应变速率较大时(如冲击状态),微孔聚集的塑性 变形断裂来不及发生,相比脆性断裂更容易发生,这 也是 Sn-Bi 钎料对应变速率敏感的原因^[16-17]。

3.2 Cu 对钎料力学性能的影响

由 Sn-Bi-Cu 三元相图可知, Cu 元素在 Sn-Bi-Cu 三元合金中极少数固溶,而基本上以 Cu-Sn 金属间化 合物形式存在,而细小弥散分布的 IMCs 对钎料具有 强化作用的同时,对塑性的影响却很小,并大大提高 钎料的抗振动可靠性。这就说明当 Cu 元素含量过少 时,钎料中 Cu-Sn 金属间化合物数量也较少,钉扎和 弥散强化作用不明显;而当 Cu 含量超过临界值后, 随 Cu 元素的继续增加,在钎料熔化过程中,原位形 成细小弥散的 Cu-Sn 金属间化合物在液态钎料中聚集 长大成具有破坏性的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物,成为拉伸 断裂过程中的裂纹源,致使强度和塑性等下降。且由 材料热力学理论和 Ostwald repening 熟化理论,在 Sn-Bi 钎料中加入了第三元素 Cu,在合金凝固形核、 长大过程中能够改变元素的扩散生长驱动力,对元素 的扩散、偏聚和长大等动力学平衡破坏,从而抑制富 Bi 脆性相的偏聚和长大。这些因素都是造成随 Cu 含 量变化的 Sn-Bi-Cu 合金力学性能存在临界值现象的 原因,而在一临界值(Cu含量约0.5%)时,抗拉强度和 伸长率能够同时达到最佳值[14-18]。

Cu 元素还能够直接提高钎料的抗断能力,图 8 所示为脆性断裂区棒状 Cu₆Sn₅ 钉扎在钎料基体中的 SEM 像。图 9 所示为 SBC 钎料断口棒状的 Cu₆Sn₅ 钉 扎在钎料中基体中的 SEM 像。由图 8 和 9 可知,Cu 元素在钎料中以细棒(杆)状 Cu₆Sn₅ 金属间化合物存在



图 8 脆性断裂区棒状 Cu₆Sn₅ 钉扎在钎料基体中的 SEM 像 Fig.8 SEM image showing rod-shaped Cu₆Sn₅ fixed in brittle creep fracture zone of solder

状态,这种细棒(杆)状的金属间化合物在钎料断裂过 程中起增强体作用(类似于复合材料中的纤维增强 相)。具有少量撕裂岭的脆性解理断裂断口中,杆状 Cu₆Sn₅将脆性富 Bi 相薄弱面横向牢牢钉轧(见图 8), 提高其抗拉强度。具有韧性断裂特征的微孔聚集型断 裂断口中(见图 9) 棒状的Cu₆Sn₅钉扎在韧性初生β-Sn 相钎料基体中,增加其变形抗力,提高其强度和蠕变 可靠性。图 10 所示为钎料中的细棒(杆)的 SEM 像及 EDS 能谱分析结果。Sn-30Bi-0.5Cu 焊接样的抗振动性 能远强于 Sn-Bi 共晶钎料的原因之一就是由于加入的 适量合金元素 Cu 在钎料基体中形成强化 IMCs 相,大 大提高了钎料的抗拉强度和抗剪切强度。



图 9 钎料断口中细棒状的 IMC 钉扎在钎料基体中的 SEM 像

Fig.9 SEM image showing rod-shaped Cu_6Sn_5 fixed in ductile zone of Sn-Bi solder





3.3 焊点界面分析

图 11 和 12 所示分别为焊接界面从钎料-界面-Cu 基板的 SEM 像及对应的能谱。从图 11 中可知 Sn-30Bi 焊点界面处靠钎料一侧有明显的纯 Bi 峰,而在此微观



图11 Sn-30Bi合金焊接界面的SEM像及能谱分析结果 Fig.11 SEM image (a) and EDS pattern (b) of solder interface of Sn-30Bi alloy

区域几乎不存在 Sn 和 Cu, 证明存在富 Bi 层现象, 而 在界面近 Cu 基板一侧 Sn 的峰值又出现增强现象, 这 主要是基板 Cu 与钎料中 Sn 的反应造成的, Cu-Sn 反 应层的出现也是界面富 Bi 层出现的主要原因, 这是由 于 Cu 与 Bi 不发生反应,在焊接过程中钎料中 Sn 与 基板 Cu 反应消耗,反应消耗掉 Sn-Bi 钎料中的 Sn, 从而大量的多余的 Bi 元素被排出近基板侧,因此,在 次近基板侧形成一层纯 Bi 层区,正如前面所述,纯 Bi 层是硬而脆的薄弱层,导致 Sn-Bi 焊点的易剥离开 裂特性。

图 12 所示为 Sn-30Bi-0.5Cu 焊点界面的 SEM 像及 EDS 能谱分析结果。由图 12 可知,在焊接界面处未 发现大量的纯 Bi 峰,而是 Sn 元素与 Bi 元素交替出现, 纯 Bi 薄弱带明显弱化。主要是钎料基体中 Cu 的存在 降低 Sn 向 Cu 基板定向扩散流的驱动力,破坏了富 Bi 贫 Sn 层的规则排布,导致形成新的离散富 Bi 区域, 大大降低了纯 Bi 层的恶化作用,这也是 Sn-Bi- Cu 钎 料的抗振动疲劳性明显高于 Sn-Bi 钎料的主要原因。





4 结论

1) Cu 含量约为 0.5%时, Sn-Bi-Cu 钎料的力学性 能指标最佳,这主要是由于元素凝固扩散长大动力学 改变以及细小的金属间化合物强化相等综合交互作用 所致。

2) Sn-30Bi-0.5Cu 钎料的断裂为韧性断裂和脆性 断裂的混合型断裂 在富 Sn 相区断裂发生在初晶 β -Sn 和 Bi 相的界面顶端,为典型的微孔聚集型韧性断裂; 而富 Bi 相区为具有少量撕裂岭的脆性解理断裂。两 种断裂断口中均发现有起钉轧作用的 Cu₆Sn₅ 金属间 化合物存在。

3) Cu 元素的加入有效改善 Sn-Bi 系钎料焊接界面 的纯 Bi 层组织,形成离散的富 Bi 贫 Sn 区域,提高钎 料的使用可靠性。

致谢:

在实验及撰写过程中得到杨福宝博士、刘恩克、

陈伟和金帅等帮助,在此表示感谢;也感谢北京师范 大学周固老师等为本研究提供照片。

REFERENCES

 [1] 张富文,刘 静,杨福宝,贺会军,胡 强,朱学新,徐 俊, 石力开.无铅电子封装焊料的研究现状与展望[J].材料导报, 2005,19(11):47-49.

ZHANG Fu-wen, LIU Jing, YANG Fu-bao, HE Hui-jun, HU Qiang, ZHU Xue-xin, XU Jun, SHI Li-kai. Developing tendency and current situation of lead-free solder[J]. Material Review, 2005, 19(11): 47–49.

- YAMADAY Y, TAKAKUY Y, YAGY Y. Pb-free high temperature solders for power device packaging[J].
 Microelectronics Reliability, 2006, 46(9/11): 1932–1937.
- [3] 夏志东, 史耀武, 雷永平, 郭 福, 石力开. 焊料无铅化-不可回避的选择[J]. 新材料产业, 2005, 10: 28-30.
 XIA Zhi-dong, SHI Yao-wu, LEI Yong-ping, GUO Fu, SHI Li-kai. Lead-free Solder-No other select[J]. New Material Industry, 2005, 10: 28-30.
- [4] 李元山, 雷晓娟, 陈振华. 低熔点无铅焊料的研制[J]. 计算机 工程与科学, 2007, 29(12): 041-241.

LI Yuan-shan, LEI Xiao-juan, CHEN Zhen-hua. Research and fabrication of low melting point lead-free solder[J]. Computer Engineering and Science, 2007, 29(12): 041–241.

[5] 雷晓娟. Sn-Bi系低熔点非共晶无铅焊料的研究[D]. 长沙: 湖 南大学, 2007: 1–17.

LEI Xiao-juan. Study of Sn-Bi system low melting point non-eutectic lead-free solders[D]. Changsha: Hunan University Materials Science and Engineering, 2007: 1–17.

[6] 李元山. 低熔点无铅焊料Sn-Bi-X的研制与无铅焊接工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2007: 1-5

LI Yuan-shan. Investigation on fabrication of a low melting point lead-free Sn-Bi-X solders and lead-free soldering process[D]. Changsha: Hunan University, 2007: 1–5.

- [7] MITLIN D, RAEDER C H, MESSLER R W. Solid solution creep behavior of Sn-xBi alloys[J]. Metal Mater Trans A, 1999, 30: 115–120.
- [8] SUGANUMA K. 无铅焊接技术[M]. 宁晓山, 译. 北京: 科学 出版社, 2004: 31-59.
 SUGANUMA K. Lead-free solder technology[M]. NING Xiao-shan, transl. Beijing: Science Press, 2004: 31-59.
- [9] ZRIBI A, KINYANJUI R, BORGESEN P. Aspects of the structural evolution of lead-free solder joints[J]. Electron Mater, 2002, 6: 38–41.
- [10] 夏玉红.无铅焊料合金的组织结构与性能[J].工程技术(学术版), 2007, 31: 186-188.

XIA Yu-hong. Structure and property of lead-free solder[J]. Technology, 2007, 31: 186–188.

- [11] XIA Z D, CHEN Z G, SHI Y W. Effect of rare earth element addition on the microstructure and mechanical properties of tin-silver-bismuth solder[J]. J Electron Mater, 2002, 31(6): 564–567.
- [12] MIAO H W, DUH J G. Microstructure evolution in Sn-Bi and Sn-Bi-Cu solder joints under thermal aging[J]. Mater Chemistry and Physics, 2001, 71: 255–258.
- [13] KIUCHI S, NISHIMURA M, SUETSUGU K. Strength of bonding interface in lead-free Sn alloy solders[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319/321: 475–478.
- [14] MIAO Hui-wei, DUH Jenq-gong. Microstructure evolution in Sn-Bi and Sn-Bi-Cu solder joints under thermal aging[J]. Materials Chemistry and Physics, 2001, 71: 255–259.
- [15] 冯 端, 丘第荣. 金属物理学(第1卷):结构与缺陷[M].北京: 科学出版社, 1987:33.
 FENG Duan, QIU Di-rong. Metal physics(Vol 1): Structure and Defect[M]. Beijing: Science Press, 1987:33.
- [16] 张 黎, 冼爱平, 王中光, 韩恩厚, 尚建库. 应变速率对 Sn-9Zn共晶合金拉伸性能的影响[J]. 金属学报, 2004, 40():

1151-1154.

ZHANG Li, XIAN Ai-ping, WANG Zhong-guang, HAN En-hou, SHANG Jian-ku. Effect of strain rate on the tensile properties of Sn-9Zn eutectic alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(): 1151–1154.

- [17] 陈国海, 丁 飞, 王 睿, 张 焱, 马莒生. 热疲劳过程中无 铅焊料焊点的应力—应变研究[C]// 中国电子学会第十四届 电子元件学术年会论文集, 西宁, 2006. CHEN Guo-hai, DING Fei, WANG Rui, ZHANG Yan, MA Ju-sheng. Study of stress-strain about lead-free solder joint on thermal fatigue[C]// Proceedings of 14th National Conference on Electronic Components, Xining, 2006.
- [18] 曾 明,陈正周,沈保罗,徐道芬. Sn-3.5Ag-2Bi无铅焊料的 压入蠕变性能[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(4): 620-625.
 ZENG Ming, CHEN Zheng-zhou, SHEN Bao-luo, XU Dao-fen.
 Indentation creep behavior of Sn-3.5Ag-2Bi lead-free solder[J].
 The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008, 18(4): 620-625.

(编辑 龙怀中)