

## Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料的压入蠕变性能

曾 明<sup>1,2</sup>, 陈正周<sup>2</sup>, 沈保罗<sup>1</sup>, 徐道芬<sup>2</sup>

(1. 四川大学 材料科学与工程学院, 成都 610065;

2. 西华大学 材料科学与工程学院, 成都 610039)

**摘 要:** 测试了 Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料的压入蠕变应力指数  $n$ 、蠕变激活能  $Q$  及其结构常数  $A$ , 推导了压入蠕变稳态蠕变速率的本构方程, 总结了压入蠕变随温度和应力的变化规律以及蠕变塑性变形机制, 并初步探讨提高 Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料抗蠕变性能的有效途径。结果表明: Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料的应力指数( $n$ )为 3.304、蠕变激活能( $Q$ )为 61.181 kJ/mol, 材料的结构常数( $A$ )为 0.679; 并得出压入蠕变稳态蠕变速率的本构方程; 压入蠕变的位移量随温度的升高和应力的增加有规律地变大; 通过分析其蠕变前后的微观结构和组织的变化, 认为 Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料蠕变塑性变形机制主要由位错滑移和位错攀移共同控制。

**关键词:** Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料; 压入蠕变; 应力指数; 激活能; 微观组织

中图分类号: TG 111.8

文献标识码: A

## Indentation creep behavior of Sn-3.5Ag-2Bi lead-free solder

ZENG Ming<sup>1,2</sup>, CHEN Zheng-zhou<sup>2</sup>, SHEN Bao-luo<sup>1</sup>, XU Dao-fen<sup>2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China)

**Abstract:** The indentation creep stress exponent ( $n$ ), creep activation energy ( $Q$ ) and material structure constant ( $A$ ) of Sn-3.5Ag-2Bi lead-free solder were measured, and the constitutive equation of the indentation creep steady-state creep rate was derived. The law that indentation creep changes with the stress and the temperature changing and creep plastic deformation mechanisms were summarized. The effective ways of raising Sn-3.5Ag-2Bi lead-free solder anti-creep property was also discussed. The results show that the stress exponent ( $n$ ) is 3.304, creep activation energy ( $Q$ ) is 61.181 kJ/mol and the material structure constant ( $A$ ) is 0.679. The constitutive equation of the indentation creep steady-state creep rate is also derived. The displacement of indentation creep is enlarged regularly with the rising temperature and increasing stress. Through the analysis of changes of the micro-structure and organization before creep and after creep, the plastic deformation mechanisms of Sn-3.5Ag-2Bi lead-free solder creep are dominated by both dislocation slipping and dislocation climbing mainly.

**Key words:** Sn-3.5Ag-2Bi lead-free solder; indentation creep; stress exponent; activation energy; microstructure

近年来, 广泛应用于电子封装行业的无铅焊料的开发日益受到重视<sup>[1-3]</sup>。Sn-Ag-Bi 系无铅焊料是众多无铅焊料中很有发展前途的一种, 其应用前景相当广阔, 迫切需要对性能进行全面研究。有些学者已经对其剪切强度、拉伸强度、焊接性能和微观组织等进

行测试和研究<sup>[4-6]</sup>, 也有学者对其热蠕变性能进行过测试<sup>[7]</sup>, 但是对其进行压入蠕变性能的研究却鲜见发表。蠕变性能是无铅焊料的一种重要的力学性能, 直接关系到电子产品的服役寿命, 因此研究它的蠕变性能对提高电子产品在使用过程中的可靠性和稳定性有着重

要的工程意义和学术价值。根据材料受力方式的不同蠕变可以分为拉伸蠕变、压缩蠕变、压入蠕变等, 本文作者通过压入蠕变研究首次得出 Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料压入蠕变的应力指数、蠕变激活能和结构常数, 同时绘制出压入蠕变曲线和压入蠕变速率图, 总结 Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料的压入蠕变随温度和应力的变化规律, 最后得出 Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料的压入蠕变的本构方程。与此同时, 还初步探讨提高其抗压入蠕变性能的有效途径。

## 1 实验

Sn-Ag-Bi 系无铅焊料根据三种元素的质量比例不同和加入其他微量元素的不同有很多品种。本文选择 Sn-3.5Ag-2Bi 无铅焊料进行实验。这是因为: Sn-3.5Ag 为共晶合金, 它的优点是具有很高的延展性, 缺点是熔点较高(494 K)、润湿性较差。为了解决上述缺点, 在 Sn-3.5Ag 中加入 2%Bi, 因为 Bi 可以降低熔点, 可以提高润湿性, 还可以进一步提高拉伸强度, 但是含量也不宜过高<sup>[7]</sup>。实验步骤具体如下。

1) 考虑到合金元素的烧损, 根据经验 Sn、Ag、Bi 合金按照质量比 93.8:3.8:2.4 称取, 其纯度均为 99.99%。

2) 熔炼。先将箱式电阻炉加热至 853 K 后保温 10 min, 然后将配置好的熔剂(KCl 与 LiCl 质量比为 1.3:1)放进陶瓷坩埚, 再将坩埚放进炉内, 待熔剂完全熔化后将 Sn 块加入, Sn 块完全熔化后再将 Ag 和 Bi 加入。保温 60~70 min 后取出坩埚, 对溶液进行充分搅拌均匀后冷却到 623 K 左右, 然后扒去液面熔渣, 浇注到自制的铜质圆柱形试样模具中。

3) 将试样加工成  $d20\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ , 对试样端面进行抛光、腐蚀(腐蚀剂为 98%硝酸+2%无水乙醇溶液)。

4) 在自制的压入蠕变实验装置上进行实验, 试样置于储有二甲基硅油的保温杯中进行加压。压头直径为 1 mm, 材质为硬质合金钢。实验装置如图 1 所示。实验的温度和应力列于表 1。

## 2 结果与分析

### 2.1 压入蠕变与时间的关系

压头压入的位移量(深度)与加载时间的关系如图 2 所示。

从图 2 可以看出, 在蠕变的第一阶段, 即减速蠕

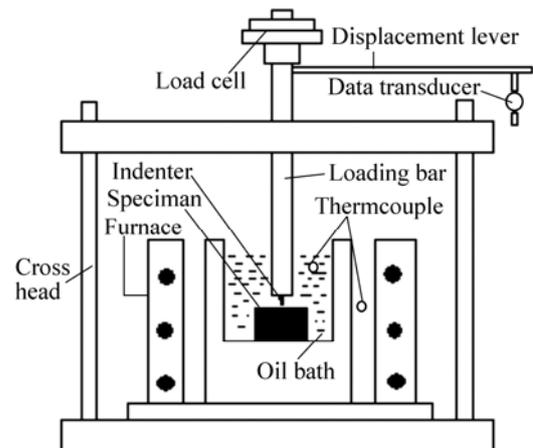


图 1 压入蠕变装置示意图

Fig.1 Schematic illustration of indentation creep apparatus

表 1 Sn-3.5Ag-2Bi 合金的稳态压入蠕变速率

Table 1 Steady-state indentation creep rate of Sn-3.5Ag-2Bi alloy

| Temperature/K | Stress/MPa | Creep rate/(mm·s <sup>-1</sup> ) |
|---------------|------------|----------------------------------|
| 323           | 16.7       | $8.0\times 10^{-8}$              |
|               | 25.0       | $2.6\times 10^{-7}$              |
|               | 35.0       | $1.0\times 10^{-6}$              |
|               | 43.2       | $1.8\times 10^{-6}$              |
| 333           | 16.7       | $2.4\times 10^{-7}$              |
|               | 25.0       | $6.0\times 10^{-7}$              |
|               | 35.0       | $2.2\times 10^{-6}$              |
|               | 43.2       | $4.5\times 10^{-6}$              |
| 353           | 16.7       | $7.8\times 10^{-7}$              |
|               | 25.0       | $2.0\times 10^{-6}$              |
|               | 35.0       | $8.2\times 10^{-6}$              |
|               | 43.2       | $2.2\times 10^{-5}$              |
| 373           | 16.7       | $7.2\times 10^{-6}$              |
|               | 25.0       | $2.0\times 10^{-5}$              |
|               | 35.0       | $8.0\times 10^{-5}$              |
|               | 43.2       | $1.4\times 10^{-4}$              |

变阶段, 由于蠕变量太小和时间太短曲线特征不太明显。在蠕变的第二阶段即稳态蠕变阶段, 曲线特征比较明显, 曲线段比较长, 在这个阶段压入的位移量与加载时间基本成线性关系。图中没有出现蠕变的第三阶段, 这是因为随着压入深度的增加, 压头侧面受到的摩擦阻力将同时增加, 与压头端面接触的试样表面受到的实际应力就将会减小, 所以不会出现加速蠕变阶段。从图 2 中还可以看出曲线的特征与一般蠕变曲线和压缩蠕变曲线的特征非常相似。

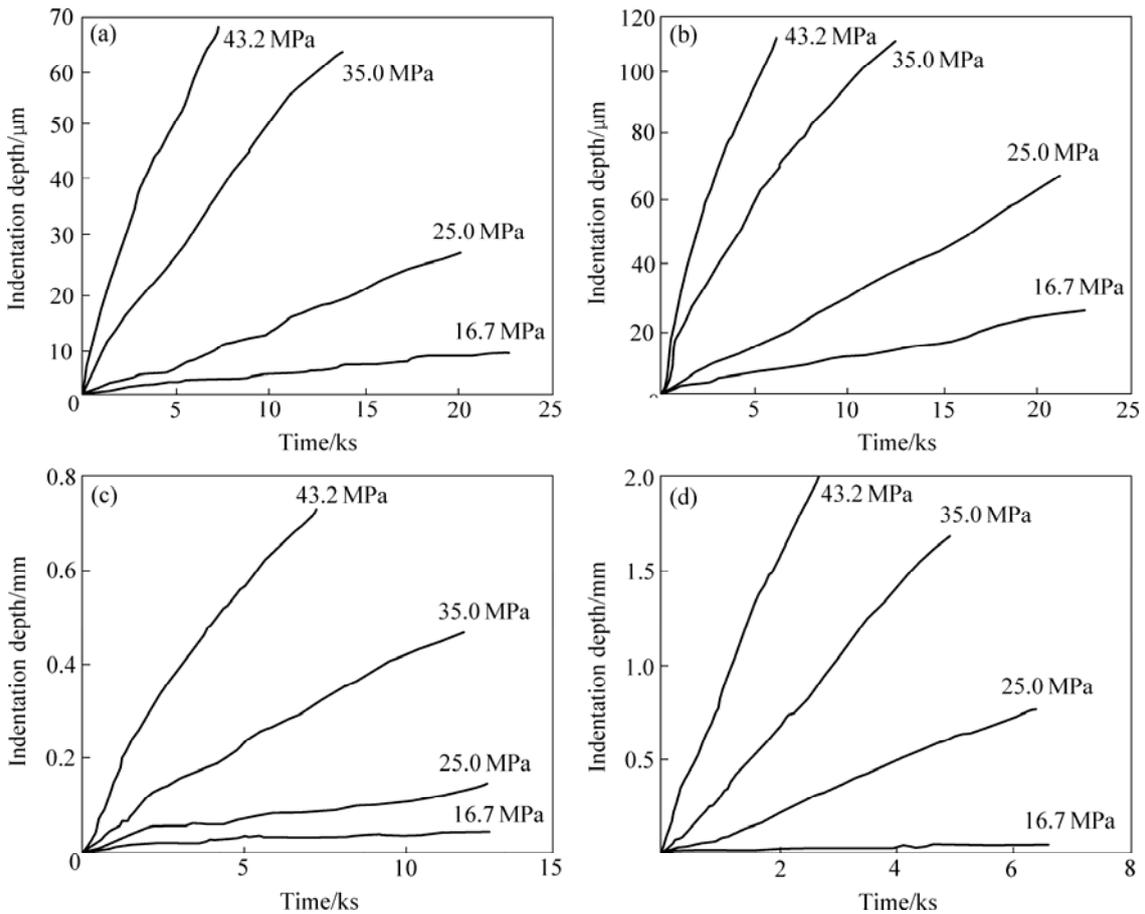


图 2 不同温度时 Sn-3.5Ag-2Bi 合金在不同应力水平下的压入蠕变曲线  
**Fig.2** Indentation creep curves of Sn-3.5Ag-2Bi alloy tested under different stress levels and at different temperatures: (a) 323 K; (b) 333 K; (c) 353 K; (d) 373 K

在 323 和 333 K 时，由于实验温度较低，蠕变速率很慢，在较短的时间间隔内，实验结果出现位移量在 0.003 mm 的范围内波动，曲线成为细条带状，并且不太光滑，但是条带的轴线还是基本符合蠕变曲线的一般规律，这并不妨碍蠕变的本构方程的研究。这不仅说明温度和压力对蠕变产生重要影响，同时还说明蠕变本身是一个极其复杂的动态过程。当实验温度为 353 和 373 K 时蠕变的速率较快，位移量的波动非常小(传感器的数据采集精度为 0.001 mm，每隔 5 s 采集一次数据)，所以曲线不会出现条带状，但是 373 K 条件下绘制的曲线比 353 K 条件下绘制的曲线光滑。从图 2 中还可以明显看到在同一温度下，随着压力的加大，蠕变速率明显变快。

**2.2 稳态压入蠕变本构方程的建立**

在整个蠕变过程中，实际有工程意义和价值的是稳态蠕变阶段。因此本构方程是研究稳态蠕变阶段的变化规律。首先确定压入蠕变的应力指数、蠕变激活能。由于实验时  $T > 0.5T_m$ ，所以高温稳态蠕变速率可

以表示为<sup>[8]</sup>：

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \tag{1}$$

式中  $A$  为与合金的成分和组织有关的结构常数； $\sigma$  为应用应力； $n$  为应力指数； $Q$  为蠕变激活能； $R$  为气体摩尔常数； $T$  为测试压入蠕变时的绝对温度。因为压头为圆柱形，则  $\sigma = cp$ ， $p = 4F/\pi d^2$ ，其中  $c$  为常数， $c \approx 1/3$ ， $F$  为给定载荷， $d$  为压头直径<sup>[9-10]</sup>。

对式(1)两边取对数：

$$\ln \dot{\epsilon} = -Q/RT + \ln A + n \ln \sigma \tag{2}$$

当温度不变时， $-Q/RT + \ln A = C_1$  为常数，因此可以得出：

$$\ln \dot{\epsilon} = C_1 + n \ln \sigma \tag{3}$$

当压力不变时， $\ln A + n \ln \sigma = C_2$  为常数，因此可以得出：

$$\ln \dot{\epsilon} = C_2 - Q/RT \tag{4}$$

从式(3)可以看出，当温度不变时  $\ln \dot{\epsilon}$  和  $\ln \sigma$  成直

线关系, 斜率  $n = (\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln \sigma)_T$ ; 从式(4)可以看出当压力不变时  $\ln \dot{\epsilon}$  和  $1/T$  成直线关系, 斜率为  $-Q/R$ ,  $Q = -R[\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial (1/T)]_\sigma$ 。实验结果分别如图 3 和 4 所示。

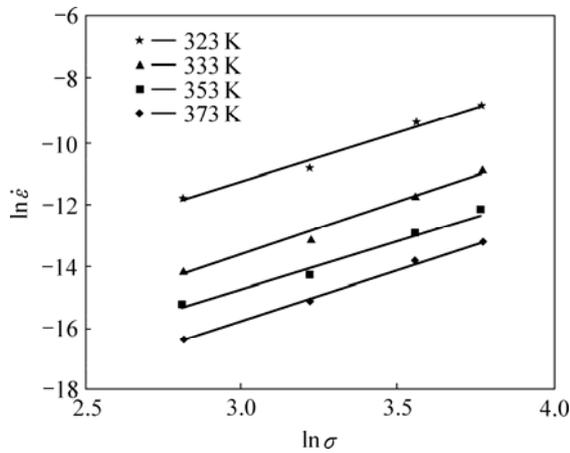


图 3 压入应力与稳态蠕变速率的关系

Fig.3 Relationships between steady-state creep rate and indentation stress

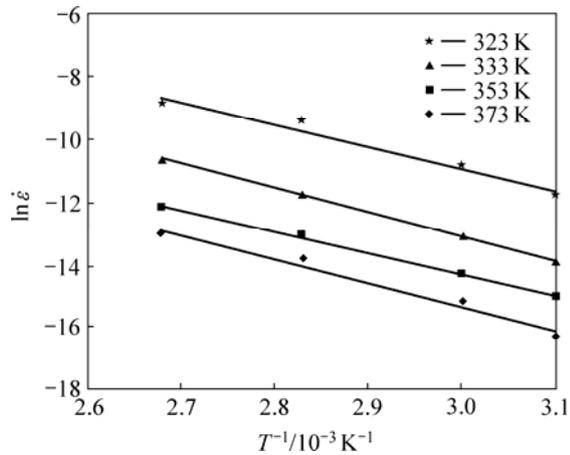


图 4 温度与稳态蠕变速率的关系

Fig.4 Relationships between steady-state creep rate and temperature

从图 3 和 4 中可以看出, 同一条件下 4 个点呈现较好的直线关系, 从各条直线的斜率可以得到应力指数  $n$  和蠕变激活能  $Q$  值, 结果列于表 2, 从而得出  $n = 3.304$ ,  $Q = 61.181 \text{ kJ/mol}$ 。与传统的 Sn-37Pb 焊料相比 ( $T < T_{\text{Trans}}$  时  $n = 1.4$ ,  $Q = 42 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[11]</sup> 应力指数和蠕变激活能的值均增大, 应力指数的增大不利于抗蠕变性能的提高, 而与  $\beta\text{-Sn}$  相比 ( $T < T_{\text{Trans}}$  时  $n = 6.5$ ,  $Q = 49 \text{ kJ/mol}$ )<sup>[11]</sup> 抗蠕变性能明显提高。

在所给定的应力和温度范围内, 将  $\ln \dot{\epsilon}$  和  $-Q/RT + n \ln \sigma$  分别作为纵坐标和横坐标绘图。结果如图

5 所示。由直线与纵坐标轴的截距便得到  $\ln A = -0.3875$ , 从而确定  $A = 0.679$ 。最后得到 Sn-3.5Ag-2Bi 合金高温稳态压入蠕变速率本构方程为

$$\dot{\epsilon} = 0.679 \sigma^{3.304} \exp(-61181 / RT) \quad (5)$$

表 2 Sn-3.5Ag-2Bi 合金的应力指数和蠕变激活能

Table 2 Stress exponent ( $n$ ) and creep activation energy ( $Q$ ) for Sn-3.5Ag-2Bi alloy

| Temperature/K | $n$   | Stress/MPa | $Q/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |
|---------------|-------|------------|-------------------------------------|
| 323           | 3.349 | 16.7       | 61.221                              |
| 333           | 3.131 | 25         | 58.227                              |
| 353           | 3.518 | 35         | 66.118                              |
| 373           | 3.216 | 43.2       | 59.157                              |
| Mean value    | 3.304 |            | 61.181                              |

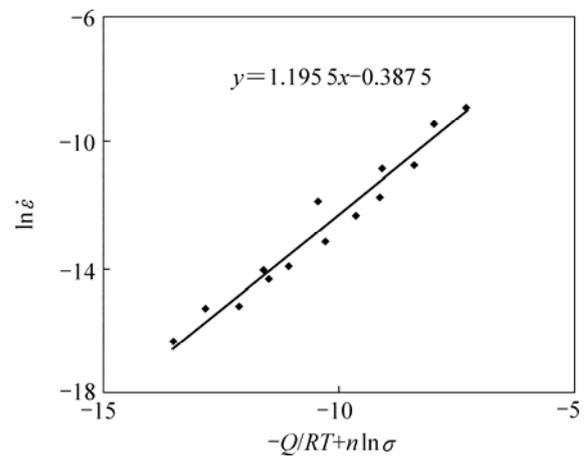


图 5  $\ln \dot{\epsilon}$  和  $(-Q/RT + n \ln \sigma)$  的关系

Fig.5 Relationships between  $\ln \dot{\epsilon}$  and  $(-Q/RT + n \ln \sigma)$

### 3 讨论

#### 3.1 试样的组织分析

试样的 XRD 谱如图 6 所示, 图谱分析可知, 试样主要由 3 相组成: Sn、 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  和 Bi。

#### 3.2 蠕变前后的组织变化

图 7 和 8 所示分别为合金的光学和 SEM 谱。从蠕变前的金相图中可以看到有不均匀分布的细棒状金属间化合物(IMC) $\text{Ag}_3\text{Sn}$  生成, 并与  $\beta\text{-Sn}$  基体形成共晶组织。从图 8(a)所示的 SEM 像可以看到, 细棒比较粗糙, 表面有许多毛刺生成。 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  与  $\beta\text{-Sn}$  之间存在着特定的晶体学取向关系:  $\{012\}_{\text{Ag}_3\text{Sn}} // \{111\}_{\text{Sn}}$ ;  $\langle 100 \rangle_{\text{Ag}_3\text{Sn}} // \langle 110 \rangle_{\text{Sn}}$ <sup>[12]</sup>。 $\text{Ag}_3\text{Sn}$  增强了合金的抗蠕变

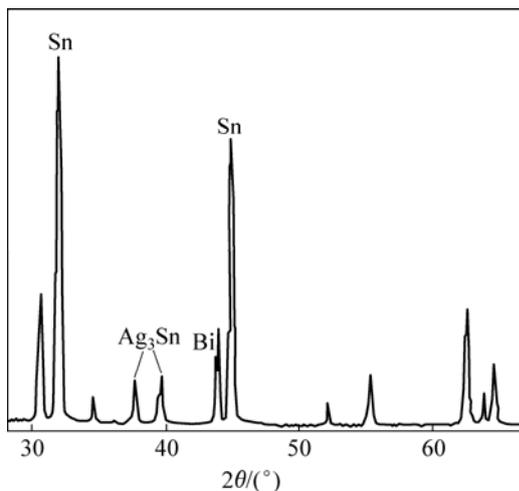


图6 Sn-3.5Ag-2Bi 合金的XRD谱

Fig.6 XRD pattern of Sn-3.5Ag-2Bi alloy

性能。从图7(a)中还发现有少量的发亮小块状Bi颗粒析出,并且弥散不均匀分布在 $\beta$ -Sn上。常温下Bi在 $\beta$ -Sn中的溶解度质量比为2%左右<sup>[13]</sup>。Bi元素的熔点较低(熔点为544.442 K),若实验温度较高时(大于373 K),Bi元素的添加对其蠕变抗力的提高会受到负面影响。

图7所示为Sn-3.5Ag-2Bi合金在373 K和43.2 MPa条件下压坑底部的光学显微组织。由图可知,蠕变后的组织发生明显的变化。从图7(b)所示的光学照片上可以看到,蠕变后 $Ag_3Sn$ 相变粗变短,在图8(b)的SEM像还可以看到,蠕变后 $Ag_3Sn$ 变得更加光滑,并且顶端的尖角消失,顶端变得比较圆整。这是因为 $Ag_3Sn$ 为不稳定相,在压入蠕变的过程中吸收了大量的界面能,使 $Ag_3Sn$ 发生再结晶。蠕变后独立存在的Bi颗粒数量显著减少,并且尺寸变小。这是因为在压入蠕变的过程中Bi通过扩散重新溶解到 $\beta$ -Sn中。Sn基体、晶界蠕变后在检测过程中未发现明显的变化。

### 3.3 蠕变机制的探讨

金属材料在稳态蠕变过程中表现出的应力指数值 $n$ 和激活能值 $Q$ 是反映其蠕变机理的重要参数,当 $n=1$ 时是扩散控制的蠕变; $n\approx 3$ 时是位错滑移控制蠕变; $n=4\sim 6$ 时是由位错攀移运动控制的蠕变; $n>6$ 时是第二相颗粒增强机制<sup>[14]</sup>。Sn-3.5Ag-2Bi合金蠕变的应力指数 $n$ 值在3~4之间,激活能 $Q$ 与 $\beta$ -Sn的位错管道扩散激活能接近(位错管道扩散激活能的值约为晶格自扩散激活能的0.6<sup>[15]</sup>, $\beta$ -Sn的晶格自扩散激活能为97 kJ/mol<sup>[16]</sup>, $\beta$ -Sn的位错管道扩散激活能约为60 kJ/mol)。因此Sn-3.5Ag-2Bi合金的压入蠕变变形机制主要是由位错滑移和位错攀移共同控制。位错滑移、

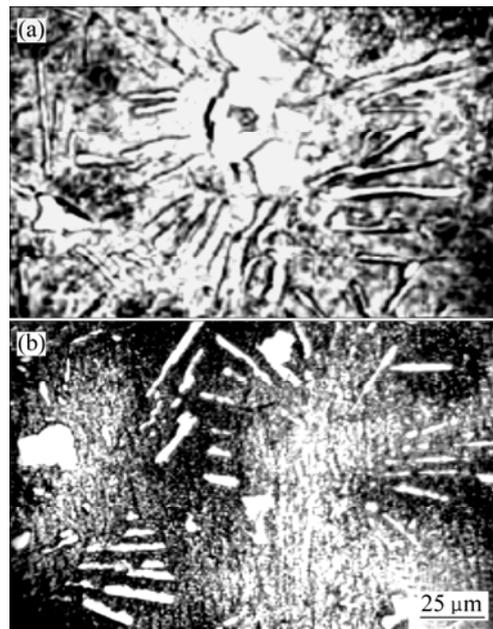


图7 Sn-3.5Ag-2Bi合金的光学显微组织

Fig.7 Optical micrographs of Sn-3.5Ag-2Bi alloy: (a) Before creep; (b) After creep

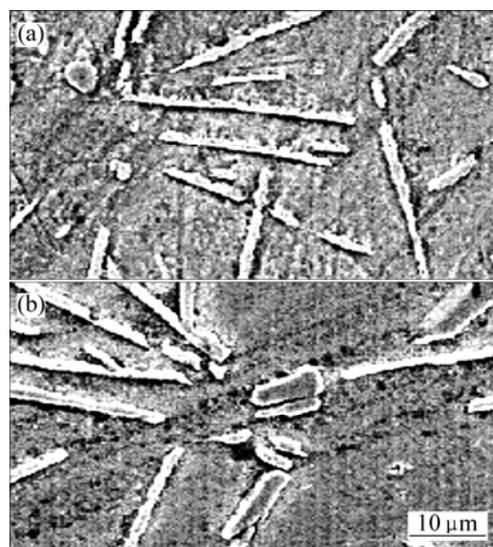


图8 Sn-3.5Ag-2Bi合金的SEM显微组织

Fig.8 SEM micrographs of Sn-3.5Ag-2Bi alloy: (a) Before creep; (b) After creep

位错攀移的速度由位错管道扩散速度来决定。

### 3.4 提高Sn-3.5Ag-2Bi合金抗蠕变性能的途径

Sn-3.5Ag-2Bi无铅焊料还未在电子封装产业大量使用,可能是因为在其他性能方面还不能满足要求;但是从提高抗蠕变性能的角度,根据以上分析讨论的

结果, 本文作者认为可以通过以下途径进行改进: 1) 改善合金的熔炼条件、细化组织、进行精炼; 2) 优化合金的成分设计, 可以适当添加其他合金元素(无毒性或低毒性)如: Al、Cu、In、Zn 和 RE 等, 形成强化相; 3) 对熔炼后的合金进行时效处理。这些方面的工作还需要大量深入的研究。

## 4 结论

1) 在所实验的温度和应力条件下, Sn-3.5Ag-2Bi 合金高温稳态压入蠕变速率本构方程为:

$$\dot{\epsilon} = 0.679\sigma^{3.304} \exp(-61181/RT)$$

2) Sn-3.5Ag-2Bi 合金蠕变后组织发生明显的变化。Ag<sub>3</sub>Sn 相由于发生再结晶而变粗变短并且变得更加光滑。蠕变后独立存在的 Bi 颗粒由于重新溶解到 β-Sn 中, 数量显著减少, 并且尺寸变小。

3) Sn-3.5Ag-2Bi 合金的压入蠕变变形机制主要是由位错滑移和位错攀移共同控制。金属间化合物(IMC)Ag<sub>3</sub>Sn 对蠕变起到强化作用。

## REFERENCES

- [1] 张虹, 白书欣. 无铅钎料的研究与开发[J]. 材料导报, 1998, 12(2): 20-22.  
ZHANG Hong, BAI Shu-xin. Research and development of lead-free solders[J]. Materials Review, 1998, 12(2): 20-22.
- [2] 王忠. 焊料[J]. 国外锡工业, 1994, 22(4): 19-20.  
WANG Zhong. Solders[J]. Tin Industry Abroad, 1994, 22(4): 19-20.
- [3] 王阳, 胡望宇, 舒小林. Sn-Bi 合金系低温无铅焊料的研究进展[J]. 材料导报, 1999, 13(3): 23-25.  
WANG Yang, HU Wang-yu, SHU Xiao-lin. Research progress on Sn-Bi-based low-temperature Pb-free solder alloys[J]. Materials Review, 1999, 13(3): 23-25.
- [4] 谷博, 王珺, 唐兴勇, 俞宏坤, 肖斐. Sn-3Ag-3Bi 焊点剪切强度的研究[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(10): 34-36.  
GU Bo, WANG Jun, TANG Xing-yong, YU Hong-kun, XIAO Fei. Study on shear strength for Sn-3Ag-3Bi solder joint[J]. Electronic Components and Materials, 2006, 25(10): 34-36.
- [5] 龚代涛, 刘晓波, 王国勇. Sn-Ag-Bi 系钎料焊接性能的研究[J]. 电子元件与材料, 2003, 22(7): 26-29.  
GONG Dai-tao, LIU Xiao-bo, WANG Guo-yong. The solderability of the solder based on Sn-Ag-Bi[J]. Electronic Components and Materials, 2003, 22(7): 26-29.
- [6] 黄明亮, 于大全, 王来, 王富岗. Sn-6Bi-2Ag(Cu, Sb)无铅钎料合金微观组织分析[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 386-490.  
HUANG Ming-liang, YU Da-quan, WANG Lai, WANG Fu-gang. Microstructures of Sn-6Bi-2Ag(Cu, Sb) lead-free solder alloys[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 386-490.
- [7] 胡志田, 徐道荣. Bi 对 Sn3.5Ag 共合金钎料性能的影响[J]. 焊接技术, 2006, 35(4): 46-48.  
HU Zhi-tian, XU Dao-rong. Effect of adding Bi element on Sn3.5Ag eutectic alloy solder[J]. Welding Technology, 2006, 35(4): 46-48.
- [8] 冯端. 金属物理(下册)[M]. 北京: 科学出版社, 1975.  
FENG Duan. Metal physics (Volume 2)[M]. Beijing: Science Press, 1975.
- [9] HYDE T H, YEHIA K A, BECKER A A. Interpretation of impression creep data using a reference stress approach international[J]. Journal of Mechanical Sciences, 1993, 35: 451-462.
- [10] CHU S N G, LI J C M. Impression creep: A new creep test[J]. Journal of Materials Science, 1977, 12: 2200-2208.
- [11] FUJIWARA M, OTSUKA M. Indentation creep of β-Sn and Sn-Pb eutectic alloy[J]. Mater Sci Eng A, 2001, 319/321: 933.
- [12] WEN Ge-yang, ROBERT W M. Microstructure evolutions of eutectic Sn-Ag solder joints[J]. Journal of Electronic Materials, 1994, 23(8): 765-772.
- [13] SEBAOUN A, VINCENT D, TREHEUX D. Al-Zn-Sn phase diagram—Isothermal diffusion in ternary system[J]. Mater Sci Techn, 1987, 3(4): 241.
- [14] 任维丽, 郭建亭, 周继扬. 两相共晶 NiAl-9Mo 合金的蠕变行为[J]. 金属学报, 2002, 38(9): 908-913.  
REN Wei-lin, GUO Jian-ting, ZHOU Ji-yang. Creep behavior of two-phase NiAl-9Mo eutectic alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2002, 38(9): 908-913.
- [15] MOHAMED F A, MURTY K L, MORRIS J W. Harper-dorn creep in Al, Pb, and Sn[J]. Journal of Metallurgical Transactions, 1973, 4(4): 935-940.
- [16] ADEVA P, CARUANA G, RUANO O A, TORRALBA M. Microstructure and high temperature mechanical properties of tin[J]. Mater Sci Eng A, 1995, A194: 17-23.

(编辑 龙怀中)