

文章编号: 1004-0609(2006)01-0158-06

Bi、Ag 对 Sn-Zn 无铅钎料性能与组织的影响^①

吴文云, 邱小明, 殷世强, 孙大谦, 李明高

(吉林大学 材料科学与工程学院, 长春 130025)

摘 要: 研究了 Bi、Ag 对 Sn-9Zn 无铅钎料系统润湿性、接头力学性能及微观组织的影响。结果表明: Sn-9Zn 无铅钎料的润湿性较差, 添加适量的 Bi 有助于提高钎料的润湿性和接头剪切强度, 但同时也使接头的塑性降低; 添加适量的 Ag 能明显改善钎料的润湿性和接头塑性, 但 Ag 的质量分数超过 1.5% 时会降低钎料润湿性和接头剪切强度。Sn-9Zn-Bi 系无铅钎料组织由富 Sn 相、富 Zn 相及 Bi 的析出物组成; Sn-9Zn-Ag 系无铅钎料组织由富 Sn 相、富 Zn 相及 Ag₃Zn 化合物组成。

关键词: Sn-Zn 无铅钎料; 微观组织; 润湿性能; 力学性能

中图分类号: TG 425.1

文献标识码: A

Influence of Bi, Ag on microstructure and properties of Sn-Zn lead-free solder

WU Wen-yun, QIU Xiao-ming, YIN Shi-qiang, SUN Da-qian, LI Ming-gao

(School of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025, China)

Abstract: The influences of the addition of Bi, Ag to Sn-9Zn lead-free solder on the microstructure, wettability and mechanical properties were studied. The results show that Sn-9Zn lead-free solder has poor wettability. With the addition of Bi to Sn-9Zn lead-free solder, the improvement of wettability and shearing strength of joint can be achieved, but plasticity of joint decreases. With the addition of suitable amount Ag to Sn-9Zn lead-free solder, the improvement of wettability and plasticity of joint can be achieved obviously. With the addition of up to 1.5% Ag (mass fraction) to Sn-9Zn lead-free solder, the wettability and shearing strength of joint decreases. The microstructures of Sn-9Zn-Bi solder system are composed of β -Sn matrix, Zn-rich phase and the precipitation of Bi phase in the β -Sn matrix. The microstructures of Sn-9Zn-Ag solder system are composed of β -Sn matrix, Zn-rich phase and Ag₃Zn intermetallic compound.

Key words: Sn-Zn lead-free solder; microstructure; wettability; mechanical properties

锡铅钎料熔点低, 强度高, 工艺性能好, 是应用最广的一类软钎料, 广泛应用于机械和电子工业, 是电子工业生产所依赖的生命源。锡铅钎料主要含锡、铅及少量其它合金元素, 其中铅是一种具有毒性的金属元素, 长期与含铅物质接触将对人体健康造成危害。人体内含铅过高, 将导致神经中枢

系统和生育系统紊乱, 神经和身体发育迟缓, 铅中毒特别对儿童的神经和身体发育危害最大^[1]。随着人类环保意识的日益增强, 人们已经意识到含铅钎料对环境的污染, 禁止使用含铅钎料的呼声越来越高^[2, 3]。目前, 对无铅钎料的研究成为钎焊界关注的热点和难点, 尤其在电子工业中迫切需要研制新

① 基金项目: 吉林大学创新基金资助项目(2002CX)

收稿日期: 2005-04-26; 修订日期: 2005-09-30

作者简介: 吴文云(1978-), 男, 硕士, 国际焊接工程师

通讯作者: 殷世强, 高级工程师; 电话: 0431-5095305; E-mail: qiuym@jlu.edu.cn

型无铅钎料来取代传统的 Sn-Pb 钎料^[4, 5]。

无铅钎料的研究关键是新合金系的各项性能如熔点、润湿性、力学性能(强度、韧性、抗蠕变性)、物理化学性能(导电性、抗氧化性、抗腐蚀性能)等应与传统的 Sn-Pb 钎料相近^[6]。目前国内外研究较多且相对成熟的无铅钎料合金系统为 Sn-Ag、Sn-Cu 及 Sn-Ag-Cu 等,存在的主要问题是熔点高,成本大。Sn-Zn 二元共晶合金熔点与锡铅钎料熔化温度相近,并且具有较高的力学性能,其基本组元来源广泛,成本低廉,因此,Sn-Zn 共晶合金被认为是可以取代锡铅钎料的无铅钎料合金系统之一^[7]。单纯 Sn-Zn 二元共晶合金,其润湿性、抗氧化性和抗腐蚀性能差,认为添加合金元素可以提高钎料的性能^[8, 9]。为此,本文作者以 Sn-Zn 二元近共晶合金为基体,分别加入 Bi 和 Ag,研究了其对钎料润湿性、接头力学性能及微观组织的影响规律,为实际应用提供理论指导。

1 实验

以 Sn-9Zn 合金作为基础钎料成分,研究了 Bi、Ag 对其润湿性、接头力学性能及微观组织的影响。Bi、Ag 添加的质量分数分别为 0.5%、1%、1.5% 和 2%。实验用钎料采用纯度为 99.9% 的 Sn、Zn、Bi 和 Ag 混合熔炼。钎料的熔炼是在 XG-5-12 坩锅电阻炉中进行,熔炼温度 350℃;熔炼时,合金熔化后充分搅拌均匀,并在钎料表面添加特殊配制的覆盖剂,以最大限度地减少氧化与烧损。用上述方法熔炼钎料,其成分均匀,钎料总烧损系数小于 0.1%。

润湿性实验是按国家标准 GB11364-89 进行的。将 0.3 g 实验钎料置于 30 mm × 30 mm × 0.3 mm 无氧铜中央,使用无腐蚀活性钎剂,置于 260℃ 恒温 XG-5-12 井式电阻炉中,待钎料熔化后保温 30 s,冷却后清洗干净,用 VIDAS 图像仪直接测出润湿面积。接头力学性能是按国家标准 GB11363-89 进行的。试件如图 1 所示,钎料用量为 0.2 g,试件置于 300℃ 恒温 XG-5-12 井式电阻炉中,待钎料熔化后保温 40 s,室温下自然冷却。在 CSS-44100 型电子万能试验机上进行静态拉伸试验。

采用 XJZ-6 光学显微镜、PMG-3 型材料图像分析仪和 JSM-5310 型扫描电镜观察钎料微观组织;采用 Link-Isis 型能谱仪和 D/Max 2500Pc 型 X 射线衍射仪进行物相分析。

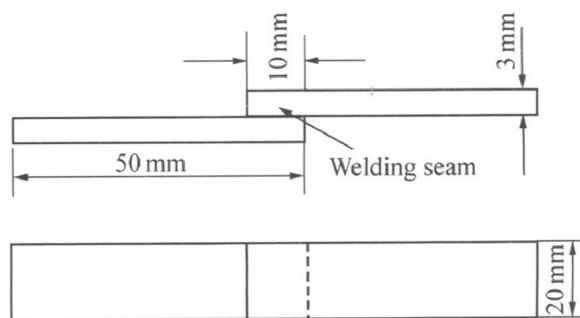


图1 力学性能实验试件

Fig. 1 Specimen of mechanical properties test

2 结果与讨论

2.1 Bi、Ag 对 Sn-Zn 钎料微观组织的影响

图 2(a) 所示为 Sn-9Zn 无铅钎料微观组织。可见, Sn-9Zn 无铅钎料由灰色基体组织(A 点: Sn 98.63%、Zn 1.37%)和黑色针状组织(B 点: Sn 0.03%、Zn 99.97%)两相组成。经 X 射线衍射分析表明,两相组织为 Zn 在 Sn 中的固溶体 β Sn 相和富 Zn 相构成的共晶。

图 2(b) 和 (c) 所示为 Sn-9Zn-Bi 系无铅钎料的微观组织。能谱和 X 射线衍射分析结果表明,如图 3(a) 所示,灰色相 A 为 β Sn(同时固溶有 Zn 和 Bi),黑色针状相 B 为 Zn 的固溶体,钎料中随 Bi 质量分数增加,出现少量 Bi 的析出物,添加 Bi 后,没有形成新化合物相,Bi 主要以固溶状态存在于 Sn 中。随着 Bi 质量分数的增加,Bi 在 Sn 中的溶解度达到饱和,然后沉淀析出。添加 Bi 后,钎料基体 β Sn 组织得到细化,针状 Zn 的分布变得更加无序,且随含 Bi 量的增加有先粗化后细化的趋势。

图 2(d) 和 (e) 是 Sn-9Zn-Ag 系无铅钎料的微观组织。能谱分析结果表明,A 点主要成分为 Sn 98.85%、Zn 1.15%,B 点主要成分为 Sn 0.05%、Zn 99.95%,C 点主要成分为 Sn 0.08%、Zn 74.24%、Ag 25.68%。X 射线衍射分析证实(如图 3(b) 所示),钎料由灰色基体 β Sn、黑色相 Zn 的固溶体及少量 $AgZn_3$ 化合物相组成。随含 Ag 量的增加,Zn 的分布由网状变为不连续的颗粒状, $AgZn_3$ 化合物相有聚集长大的趋势。

2.2 Bi、Ag 对 Sn-Zn 钎料润湿性的影响

润湿实验结果表明,BSnPb40 钎料的润湿面积可达 92~110 mm²,更重要的是 BSnPb40 钎料的流动性能和表面成形好,钎料熔化后仅需要 4~8 s 时

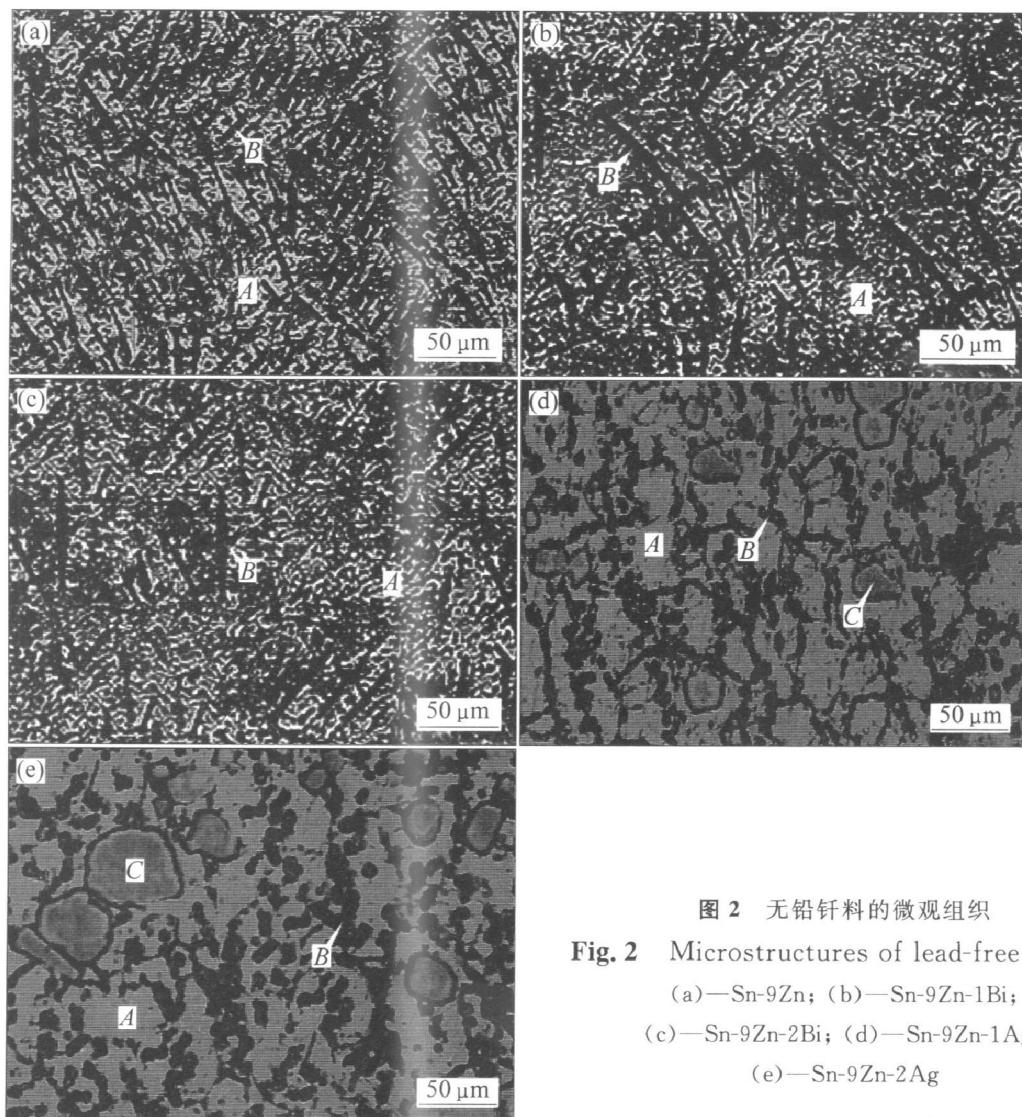


图 2 无铅钎料的微观组织

Fig. 2 Microstructures of lead-free solders

(a)—Sn-9Zn; (b)—Sn-9Zn-1Bi;
(c)—Sn-9Zn-2Bi; (d)—Sn-9Zn-1Ag;
(e)—Sn-9Zn-2Ag

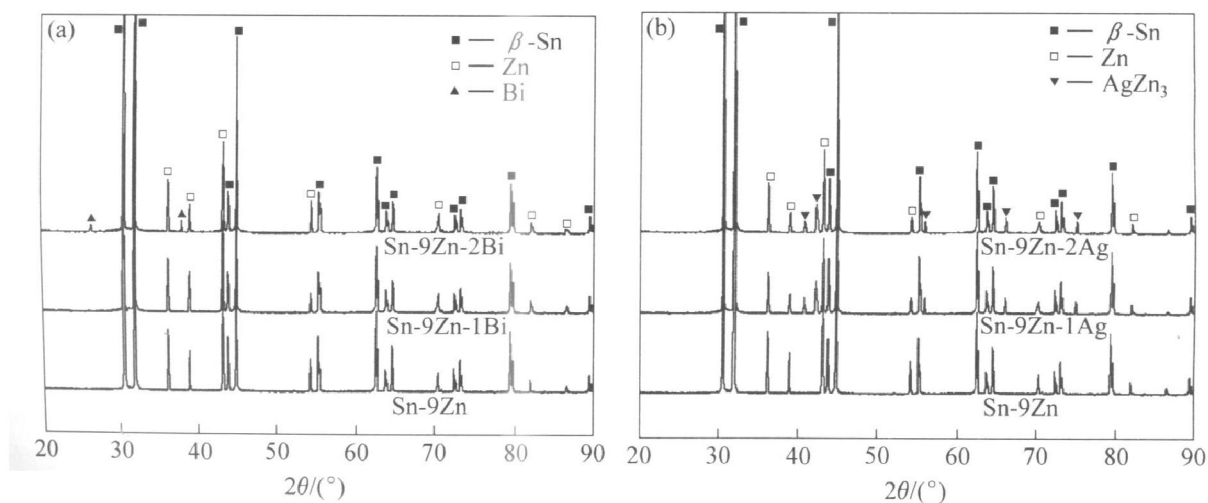


图 3 无铅钎料的 X 射线衍射谱

Fig. 3 XRD patterns of lead-free solders

(a)—Sn-9Zn-Bi; (b)—Sn-9Zn-Ag

间达到润湿平衡，而 Sn-9Zn 无铅钎料的润湿面积仅有 60~ 70 mm²，且流动性能和表面成形差，熔化

后液态钎料的粘度高，需要近 20~ 30 s 时间才能达到润湿平衡。Sn-9Zn 无铅钎料润湿性差的原因一

是钎焊过程中 Zn 易生成比较稳定的氧化物, 阻碍了钎料与钎焊母材的直接接触; 二是由于 Zn 的液态表面张力大。Sn-9Zn 无铅钎料中添加 Bi、Ag 后, 润湿性得到提高, 如图 4 所示。Bi 的添加量较少时, 对钎料的润湿性影响不大, 当 Bi 含量增加到 1% 以后, 钎料的润湿面积明显提高。与添加 Bi 比较, Ag 对钎料的润湿性影响较明显, 随着 Ag 质量分数的增加, 钎料的润湿面积增大。但 Ag 的质量分数超过 1.5% 时, 钎料的润湿面积反而降低。因为随 Ag 质量分数增加, 钎料熔点提高(含 Ag 量达 2% 时, 钎料熔点提高 2.5 ℃), 在实验条件不变的情况下, 钎料润湿性将变差。

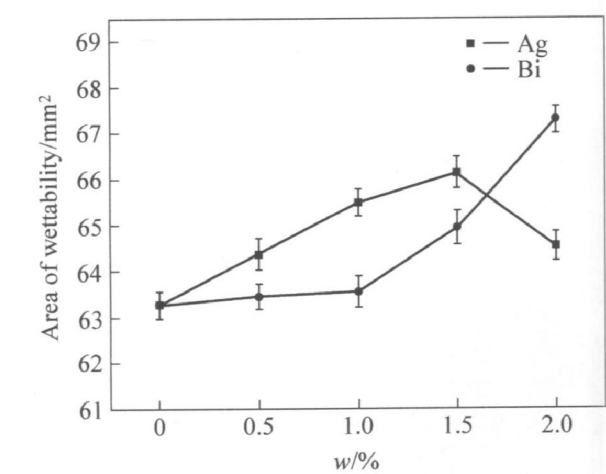


图 4 Bi、Ag 对 Sn-9Zn 钎料润湿性的影响
Fig. 4 Influence of Bi and Ag on wettability of Sn-9Zn solder

由物理化学得知, 溶液中表面张力小的组分将聚集在溶液表面层呈现正吸附, 使溶液的表面自由能降低。由于吸附现象的作用, 合金表层的成分与其内部的不同, 发生元素在表面处的偏聚, 从而导致液态金属表面张力的变化^[10]。对于稀合金溶液, 由于晶体表层的原子仅部分地被周围的金属原子所包围, 所以形成表面原子层的过程与部分蒸发过程极为相似, 在一个合金中具有最小蒸发热的合金元素将更容易占据表层的位置, 因此这一元素在表层中的浓度将比它的体积浓度要高的多; 同时, 由于溶质原子与溶剂原子的尺寸总是不相同的, 如果形成给定面积的自由表面(金属/真空), 则大尺寸原子占据表面的可能性就更加明显^[11]。于是有

$$X_A^S/X_A = \exp[(\Delta H_A^S - \Delta H_A^V/V_A^{2/3} + \Delta H_B^V/V_B^{2/3})/(3RT)]$$

式中 X_A^S —金属 A 在最表面原子层中的浓度;
 X_A —金属 A 在固溶体中的平均浓度; ΔH_A^S —溶质

A 溶解于溶剂 B 时的摩尔溶解热; ΔH_A^V 、 ΔH_B^V —A、B 二金属的蒸发潜热; V_A 、 V_B —A、B 二金属的摩尔体积。

因此, $\Delta H_V/V^{2/3}$ 值较小的元素更易于在表面处偏聚。根据已有的热力学数据可计算出 Sn、Zn、Bi 和 Ag 的 $\Delta H_V/V^{2/3}$ 值, 结果如表 1 所列。

表 1 元素热力学参数及 $\Delta H_V/V^{2/3}$ 值^[12]
Table 1 Thermodynamics parameters and $\Delta H_V/V^{2/3}$

Element	V	ΔH_V	$V^{2/3}$	$\Delta H_V/V^{2/3}$
Sn	16.3	249.8	6.43	38.8
Zn	9.165	115.1	4.38	26.3
Bi	21.33	179.2	7.69	23.3
Ag	10.27	250	4.72	51.4

从计算结果可知, 在 Sn-9Zn 中添加 Bi 时, Bi 的 $\Delta H_V/V^{2/3}$ 比 Sn、Zn 低, 容易在表面聚集, 而且其熔点较低, 有利于扩散, 因此将减小液态钎料的表面张力, 提高润湿性能; Bi 质量分数越高, 对润湿性的贡献越大。另外, 添加 Bi 使钎料的熔点下降, 在同一加热温度下, 钎料的润湿性得到提高。Zn 氧化是导致 Sn-9Zn 无铅钎料润湿性差的主要原因, 尽管添加 Ag 后并不产生偏聚现象, 但 Ag 是显著提高钎料抗氧化性的元素, 因此添加少量的 Ag(小于 1.5%) 也将提高钎料的润湿性能^[13]。

2.3 Bi、Ag 对 Sn-9Zn 钎料接头力学性能的影响

图 5 所示为 Bi、Ag 对 Sn-9Zn 钎料钎焊接头抗剪切强度的影响。在 Sn-9Zn 无铅钎料中添加 Bi 能明显提高接头的抗剪切强度, 且随 Bi 质量分数的增加, 接头的抗剪切强度提高。添加 Ag 反而降低了 Sn-9Zn 钎料的接头抗剪切强度。这种情况与实验条件有关。当 Ag 添加量达 2% 时, 钎料的熔点提高 2.5 ℃, 由于钎料熔点提高, 将导致钎料流动性变差, 降低钎料的填缝性能, 引起接头抗剪切强度下降。

添加 Bi、Ag 在影响 Sn-9Zn 钎料接头抗剪切强度的同时, 也引起接头塑性变化, 如图 6 所示。Bi 的添加量较低时, 对接头的韧性和延伸率影响不大, 当 Bi 质量分数增加到 1% 时, 接头的延伸率迅速下降。而添加 Ag 则能提高接头的塑性。

图 7 所示为无铅钎料的断口形貌。Sn-9Zn 钎料接头断口形貌为典型的等轴韧窝, 韧窝不仅宽而且深, 这表明这个区域在断裂时发生明显的显微塑性变形, 断裂主要发生于钎料层。接头受剪切时,

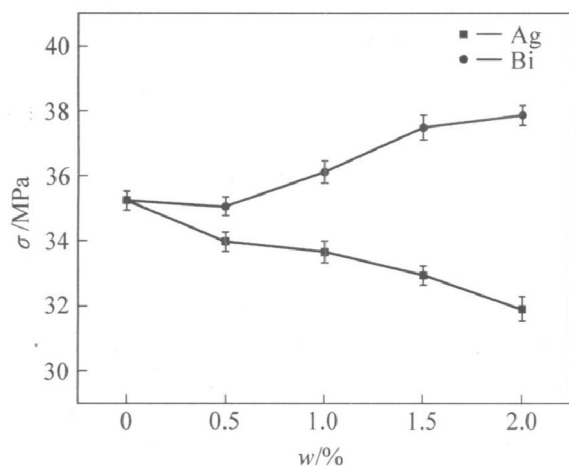


图 5 Bi、Ag 对 Sn-9Zn 钎料接头剪切强度的影响

Fig. 5 Influence of Bi and Ag on shearing strength of Sn-9Zn solder joint

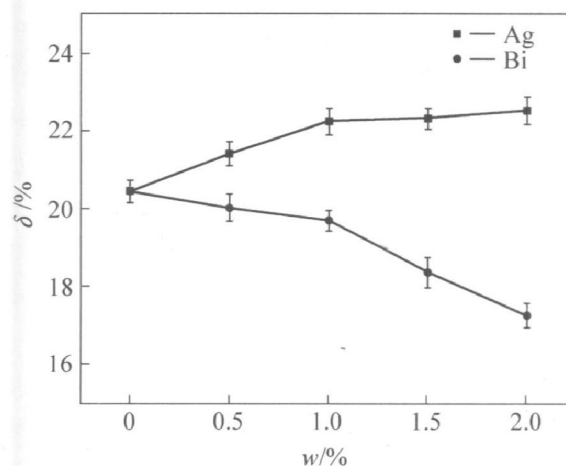


图 6 Bi、Ag 对 Sn-9Zn 钎料接头延伸率的影响

Fig. 6 Influence of Bi and Ag on elongation of Sn-9Zn solder joint

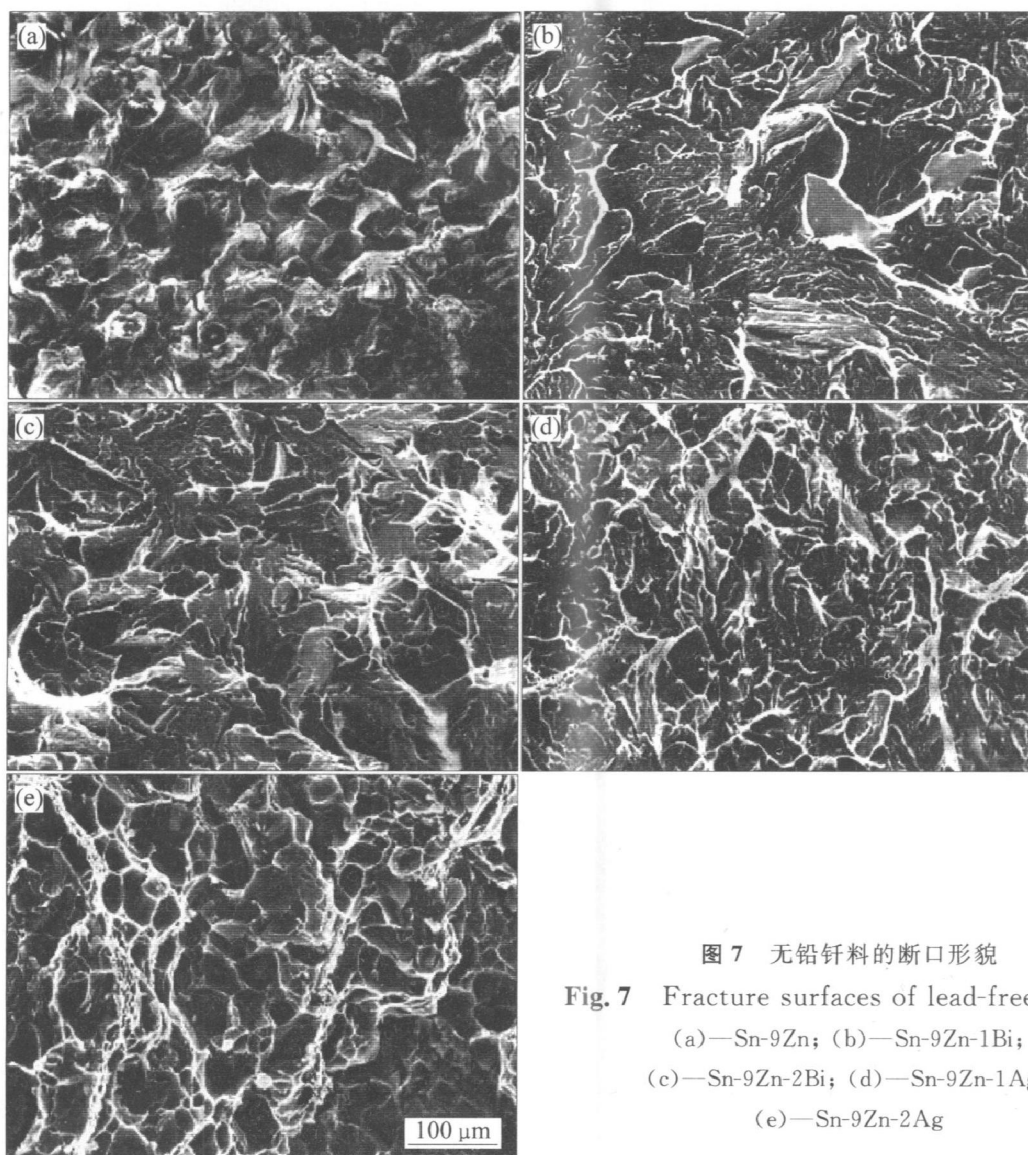


图 7 无铅钎料的断口形貌

Fig. 7 Fracture surfaces of lead-free solders

- (a)—Sn-9Zn; (b)—Sn-9Zn-1Bi;
 (c)—Sn-9Zn-2Bi; (d)—Sn-9Zn-1Ag;
 (e)—Sn-9Zn-2Ag

钎缝在发生塑性变形-断裂的过程中, 变形处的材料内部由于晶界处的夹杂物或显微疏松及裂纹等之

类的缺陷存在, 从而形成显微空穴。起初空穴较少, 而且相互隔绝, 随着塑性变形的增大, 空穴不

断增多长大, 聚集相互连通最终造成断裂, 因而形成大而深的韧窝^[14]。Sn-9Zn-Bi 系无铅钎料钎焊接头断口形貌为层状撕裂与少量解理面混合断口, 随着含 Bi 量的增加, 断口的韧窝减少, 解理组织增多, 接头塑性降低^[15]。Sn-9Zn-Ag 系无铅钎料接头断口形貌由细小的韧窝加少量的解理组织组成, 表现为以塑性断裂为主, 随着钎料中含 Ag 量的增加, 接头断口的韧窝变大增加深, 塑性增强^[16]。

3 结论

1) Bi、Ag 可以提高 Sn-9Zn 无铅钎料的润湿性, Ag 对钎料的润湿性影响较明显, 但当质量分数增加到 1.5% 时, 钎料润湿性将变差。

2) 添加 Bi 可提高 Sn-9Zn 钎料的接头抗剪切强度, 同时也引起接头的塑性降低; 添加 Ag 使 Sn-9Zn 钎料的接头剪切强度有所降低, 但接头的塑性明显提高。

3) Sn-9Zn-Bi 系无铅钎料微观组织由 Sn 的固溶体(基体 β -Sn)、Zn 的固溶体及有少量 Bi 的析出物组成; Sn-9Zn-Ag 系无铅钎料微观组织由 Sn 的固溶体(基体 β -Sn)、Zn 的固溶体及少量 Ag₂Zn₃ 化合物相组成。

REFERENCES

- [1] 黄星培, 伍成基. 铅对环境的污染及对人群健康的影响[J]. 职业卫生与病伤, 1994, 9(2): 116-119.
HUANG Xing-pei, WU Cheng-ji. The lead pollution to environment and influence on people's health[J]. Journal of Occupation Sanitation and Wound, 1994, 9(2): 116-119.
- [2] Zeng K, Tu K N. Six cases of reliability study of Pb-free solder joints in electronic packaging technology[J]. Mater Sci Eng Rep, 2002, 38: 55-105.
- [3] Abtew M, Selvadury G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 27(1): 95-141.
- [4] Kisiel R. Lead-free technologies for electronic equipment assembly[J]. Proceedings of SPIE—The International Society for Optical Engineering, 2002, 5125: 348-352.
- [5] Hua F. Pb-free solder challenges in electronic packaging and assembly[A]. Proceedings of Electronic Components and Technology Conference[C]. 2003. 58-63.
- [6] Mulugeta A, Guna S. Lead-free solders in microelectronics[J]. Materials Science and Engineering, 2000, 27(5-6): 95-141.
- [7] NCMS. Lead-free Solder Project Final Report[R]. National Center for Manufacturing Sciences, 1997.
- [8] Young S K, Keun S K, Chi W H. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352: 237-245.
- [9] 于大全, 赵杰, 王来. 稀土元素对 Sn-9Zn 合金润湿性的影响[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 1001-1004.
YU Da-quan, ZHAO Jie, WANG Lai. Wetting properties Sn-9Zn solder alloy with trace rare earth elements[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 1001-1004.
- [10] 林清枝. 物理化学[M]. 北京: 北京师范大学出版社, 2000.
LIN Qing-zhi. Physical Chemistry[M]. Beijing: Peking Normal University Press, 2000.
- [11] 冯端. 金属物理学(第三卷)[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
FENG Duan. Metal Physics (Vol. 3)[M]. Beijing: Science Press, 1999.
- [12] 李世丰, 曾庆衡. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1983.
LI Shi-feng, ZENG Qing-heng. Physical Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1983.
- [13] 徐德生, 邱小明, 张莉. 合金元素对含稀土低锡钎料抗氧化性和润湿性的影响[J]. 吉林工业大学学报, 1997, 27(2): 87-91.
XU De-sheng, QIU Xiao-ming, ZHANG Li. The influence of alloying element on the oxidation resistance and wettability of low-tin solders containing rare earth[J]. Journal of Jilin University of Technology, 1997, 27(2): 87-91.
- [14] Date M, Shoji T, Fujiyoshi M. Ductile-to-brittle transition in Sn-Zn solder joints measured by impact test[J]. Scripta Materialia, 2004, 51: 641-645.
- [15] Kim Y S, Kim K S, Hwang C W. Effect of composition and cooling rate on microstructure and tensile properties of Sn-Zn-Bi alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2003, 352: 237-245.
- [16] Song J M, Lan G F. Microstructure and tensile properties of Sn-9Zn-xAg lead-free solder alloys[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 1047-1051.

(编辑 何学锋)