

Sn-Bi-In 低温无铅钎料的组织和性能

李 琴, 雷永平, 符寒光, 林 健

(北京工业大学, 北京 100124)

摘 要: 研究了 Sn-Bi-In 钎料的微观组织、热学特性、润湿性能以及力学性能随合金成分的变化特点。结果表明: Sn-Bi-In 钎料的显微组织含有 β -Sn 相、Bi 相以及 InBi 中间相, Bi 含量的减少会导致 Bi 相和 InBi 相所占比例降低; 钎料 DSC 曲线中存在 3 个不同大小的吸热峰, 所有合金熔化开始温度在 101.3~103.4 °C 之间, 随着 Sn 含量的增加, 钎料的熔程先减小后增大, 铺展面积先增大后减小; 钎料的显微硬度随着 Bi 含量的增加而增大, 且 In 的添加使钎料的硬度明显高于 Sn-Bi 共晶合金; 钎料的抗拉强度和断后伸长率随着 Bi 含量的增大而降低。

关键词: Sn-Bi-In; 显微组织; DSC 曲线; 润湿性能; 抗拉强度

中图分类号: TG425+.1

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)10-3038-05

在电子封装领域中, 低温钎料以其焊接温度低、节约成本等特点使得它在汽车、航空、电器仪表、轻工业等领域有着独特的应用^[1]。一般认为, 熔点低于 180 °C 的钎料为低温钎料, 在无铅钎料合金体系中, 这类二元合金主要有 Sn-Bi 系、Sn-In 系和 In-Bi (Ag) 系。Sn-In 二元合金质量比为 48:52 时, 共晶温度为 117 °C, 由于 In 是一种稀缺昂贵金属, 使得 Sn-In 钎料的应用受限; In-Bi (Ag) 钎料由于抗拉强度较低, 其应用同样受到限制。

Sn-Bi 系钎料共晶温度为 139 °C, 具有熔点低, 润湿性和力学性能好以及成本低廉的优势, 其共晶合金曾被认为是传统 SnPb 钎料的理想替代品^[2]。但 Sn-Bi 合金高温时效时, 其显微组织会出现明显粗化, 并且在偏离共晶成分时容易出现凝固偏析, 加之应力不平衡易导致剥离危害。另外, 由于 SnBi 合金在使用过程中经受长期时效, 会使钎焊接头界面处出现 Bi 的偏聚, 从而降低了该连接界面的强度, 导致接头在应力作用下沿该界面发生脆性断裂^[3,4]。因此迫使研究者们通过添加其他元素组成多元合金系, 以改善 Sn-Bi 钎料的强度和韧性^[5,6]。

由于公开报道的低温钎料熔化温度在 110 °C 以上的合金系较多, 而熔化温度在 110 °C 以下的合金很少, 并且熔化温度在 90 ~ 110 °C 范围内未能达到全覆盖, 因此, 为了研究熔化温度在 90 ~ 110 °C 范围内的合金体系, 本实验在 SnBi 合金的基础上添加质量分数为 12% 的 In, 并改变 Sn、Bi 的含量, 研究了不同组分 Sn-Bi-In 合金的显微组织、热学性能、铺展性、显微硬度和抗拉强度, 以期对该系列低温钎料的研究开发提供一定的基础数据和理论依据。

1 实 验

根据 Sn-Bi-In 三元相图以及参考相关文献^[7,8], 设计低温钎料合金配比。在前期工作的基础上得出 In 含量在 12% 左右(质量分数)时能获得所需熔点的钎料, 因此本实验设定 In 的名义含量为 12%, 合金实际成分见表 1。实验选用纯度为 99.99%Sn、99.99%Bi、99.995%In 3 种金属, 按比例配制后放入通有氩气保护的石英管式电阻炉中加热到 400 °C 保温 1 h 使金属熔化并扩散均匀, 然后自然冷却到室温。

表 1 Sn-Bi-In 钎料的成分

Table 1 Chemical composition of Sn-Bi-In solders (w/%)

| Alloy No. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Bi | 34.74 | 37.26 | 39.41 | 41.20 | 43.42 | 44.56 | 47.12 | 48.73 | 50.41 | 53.17 |
| Sn | 53.53 | 50.37 | 48.74 | 46.75 | 44.83 | 42.71 | 40.76 | 38.46 | 37.06 | 35.27 |
| In | 11.73 | 12.37 | 11.85 | 12.05 | 11.75 | 12.73 | 12.12 | 12.81 | 12.53 | 11.56 |

收稿日期: 2016-10-16

基金项目: 国家自然科学基金(51275006, 51005004, 51475005); 云南省对外科技合作计划(省院省校科技合作)(2012IB003); 北京市自然科学基金重点项目(KZ20110005002)

作者简介: 李 琴, 女, 1991 年生, 硕士, 北京工业大学材料科学与工程学院, 北京 100124, 电话: 010-67391759, E-mail: li911206qin@163.com

采用 S-3400N II 型扫描电镜, EDX 能谱对钎料合金的显微组织进行观察分析。采用岛津 XRD-7000 型 X 射线衍射仪进行物相鉴定, 采用 Cu-K α 辐射, 管流管压为 30 mA 和 40 kV, 扫描速度为 2°/min, 20°~80° 耦合连续扫描, 步进 0.02°。在通有氩气的保护下, 利用 DSC 200PC 型热差示扫描量热仪测定不同成分钎料合金的熔化温度, 设定温度范围 40~170 °C, 升温速度 10 °C/min, 钎料合金质量约为 20 mg。在恒温箱式电炉中测定钎料的润湿性能, 样品质量为 0.2 g, 试验温度 150 °C, 保温时间 60 s, 铺展试件按 GB/T11364-2008 标准制备。采用 HXD-1000TMC/LCD 型显微硬度计测定合金的显微硬度, 施加负荷为 0.245 N, 保持时间 10 s, 在试样表面随机选取 7 个试验点测试并计算其平均值; 按照 GB/T228.1-2010 的方法在 HT-2402 万能材料试验机上对试样进行静态拉伸试验, 试样横截面积为 3 mm \times 4 mm, 拉伸速率 1 mm/min, 每种合金成分测试 3 个试样取平均值。

2 结果与分析

2.1 Sn-Bi-In 钎料的显微组织

图 1 所示为不同成分 Sn-Bi-In 钎料的 X 射线衍射图谱。可知, 不同成分钎料都含有 β -Sn、Bi 和 InBi 3 种物相。图 2 为不同成分 Sn-Bi-In 钎料的显微组织。结合 XRD 结果和能谱分析可知, Sn-Bi-In 钎料的显微组织中, 白色相为 Bi (固溶有 In), 灰色相为 InBi 中

间相, 黑色基体相为 β -Sn (同时固溶有 Bi 和 In)。并且由图 2 可以发现, 随着 Bi 含量的减少, 显微组织中 InBi 相以及 Bi 相固溶体所占比例都逐渐减小, Sn、Bi 比例的变化并没有产生新的化合物。

在 Sn-Bi 共晶合金中, 当温度达到共晶温度 139 °C 时, Bi 在 Sn 中的固溶度可达到 13.1%, 当温度降至室温时其固溶度仅为 1%^[2]。因此对于 Sn-Bi-In 钎料在冷却的过程中, 随着温度的降低, 固溶在基体中的 Bi 原子会以白色 Bi 相的形式从 β -Sn 相中析出。InBi 中间相的产生是由于在合金凝固过程中, 当温度低于共晶点时, InBi 相在 β -Sn 中的溶解度显著降低而出现过饱和现象, 从而导致 InBi 中间相从富 Sn 相析出。并且 Bi 含量的减少, 会影响固溶在 β -Sn 相中的 In 原子与 Bi 原子的结合, 从而导致 InBi 相的减少。

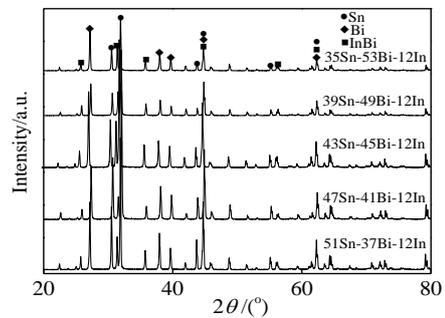


图 1 Sn-Bi-In 钎料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Sn-Bi-In solders

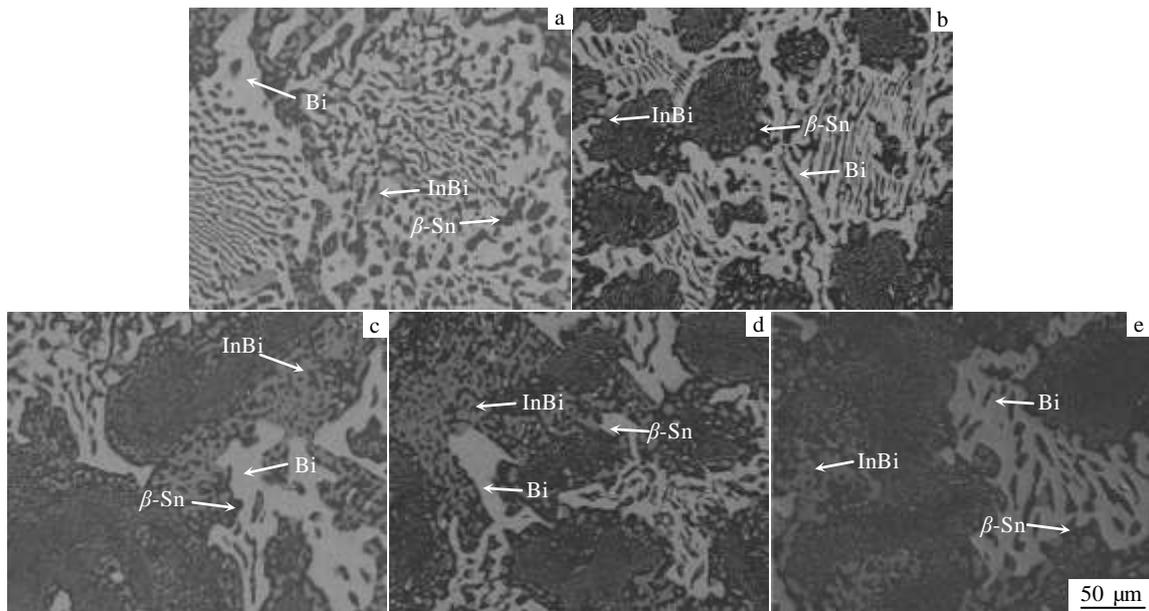


图 2 Sn-Bi-In 钎料的显微组织

Fig.2 Microstructures of Sn-Bi-In solders: (a) 35Sn53Bi12In, (b) 39Sn49Bi12In, (c) 43Sn45Bi12In, (d) 47Sn41Bi12In, and (e) 51Sn37Bi12In

2.2 Sn-Bi-In 钎料的 DSC 曲线

在测定钎料熔点的过程中,采取“加热—冷却—再加热”的步骤,取第二次加热过程相变温度点作为测试结果。图 3 为不同成分 Sn-Bi-In 钎料的 DSC 曲线。可以看出,所有钎料合金在 80℃ 附近都存在一个较小的吸热峰,表明钎料发生固态相变^[7,8]: $Bi+InBi+Sn \rightarrow Bi+\beta-Sn$ 。这是因为随着温度的升高, In 原子固溶 Bi 相和 $\beta-Sn$ 基体中,导致 InBi 相消失。当 In 含量变化较小时,随着 Sn、Bi 含量的变化,该固态相变的温度点并没有发生明显变化,并且由于钎料合金的显微组织(图 2 所示)中 InBi 相的减少,导致该固态相变的峰值也变小。在 101.3 ~ 103.4℃ 温度区间,不同成分合金都出现明显的吸热现象,表明合金开始熔化,并且 Sn、Bi 含量的变化对钎料的开始熔化温度没有太大影响。同时在 SnBi 合金的基础上加入 In,使该体系成为 Sn-Bi-In 三元合金,其熔点相对于 SnBi 共晶合金进一步降低,从而满足钎料合金的熔点要求。在 120℃ 左右的第 3 个吸热峰表明 $\beta-Sn$ 相开始熔化,且随着 Sn 含量的增大,该吸热峰的面积先减小后增大。

在钎料熔化过程中,通常认为熔化开始温度为固相线温度,结束温度为液相线温度,根据钎料熔化曲线获得 DSC 测试结果见图 4。可看到不同成分合金的熔程(熔化温度范围)在 20 ~ 30℃ 之间,且随着 Sn 含量的增加,合金的熔程出现先减小后增大的趋势,熔程最小为 21.8℃。另一方面,Sn-Bi 系钎料合金中过多的 Bi 也会导致钎料合金熔化温度区间增大,固液相线温度差增大,容易产生结晶裂纹,不利于形成可靠的焊点。并且合金熔化区间的加大会导致合金在冷却的过程中产生成分偏析,这样容易造成焊点在偏析聚集处产生应力集中,导致焊点失效,从而影响产品的使用性能。因此,为了尽量降低钎料的熔程,钎料中 Sn, Bi 的含量应控制在合适范围内。

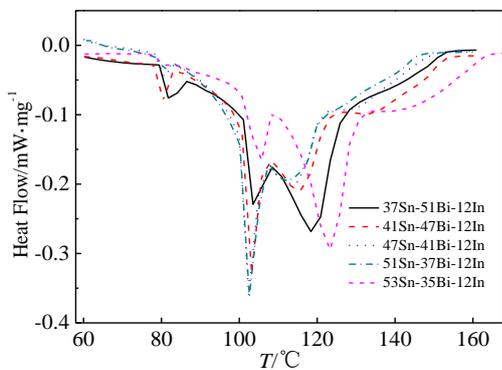


图 3 Sn-Bi-In 钎料的 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of Sn-Bi-In solders

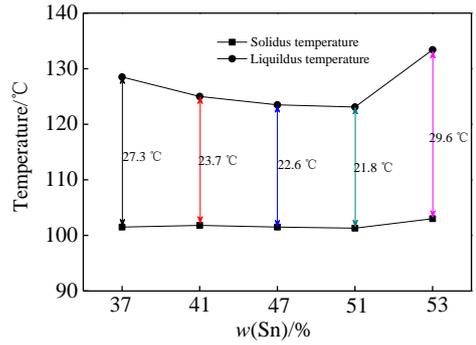


图 4 DSC 测试结果

Fig.4 Results of DSC experiment

2.3 Sn-Bi-In 钎料的润湿性

钎料的铺展面积随 Sn 含量的变化关系如图 5 所示。在 In 含量变化较小的情况下,随着 Sn 含量的增大,钎料合金的铺展面积先增大后减小,钎料的铺展面积最大达到 54.57mm²。

由于钎料中的添加元素 In 具有良好的抗氧化性,从而能够提高合金的抗氧化性能,保证钎料和基体界面的紧密结合。并且 Sn-Bi-In 钎料在润湿的过程中,熔化的合金与 Cu 基体相接触,部分 Cu 原子会溶入钎料,与钎料反应生成 Cu-Sn 金属间化合物,因此合金中 Sn 的添加能够保证钎料具有良好的润湿性。但当 Sn 含量超过一定比例后,会造成 Cu 和 Sn 界面反应剧烈,从而抑制熔融钎料的铺展。另一方面,过多的 Sn 含量会导致钎料合金熔化过程中的熔程增大(见图 4),导致合金熔化过程的流动性变慢,从而降低合金的润湿性能。

2.4 Sn-Bi-In 钎料的力学性能

图 6 为 Bi 含量对 Sn-Bi-In 钎料显微硬度的影响。可以看出,合金的显微硬度随着 Bi 含量的增加而增大。由于在室温下 Bi 晶体呈共价键连接的双层片状菱

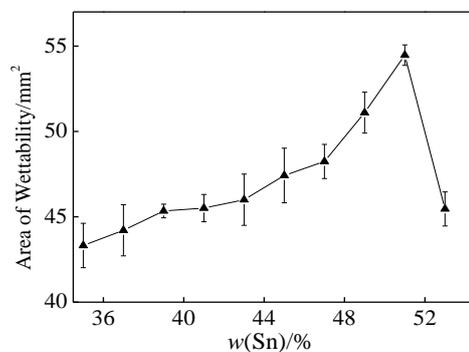


图 5 Sn 含量对 Sn-Bi-In 钎料润湿性的影响

Fig.5 Influence of Sn content on wettability of Sn-Bi-In solders

形结构, 并且 Sn-Bi-In 合金中 Bi 作为硬质相成分其硬度高于 Sn、In, 因此, 合金的硬度随着 Bi 含量的增加呈上升趋势。并且有研究表明^[9], Sn-Bi 共晶合金的 HV 显微硬度为 118 MPa, 本研究在 Sn-Bi 合金的基础上添加 In, 由于 β -Sn 相和 Bi 相中 In 原子的固溶, 阻碍了各组织相内部位错的运动, 从而提高了钎料的强度和硬度, 因此 Sn-Bi-In 钎料的显微硬度相比于 Sn-Bi 钎料有了显著的提高。

图 7 所示为 Sn-Bi-In 钎料的抗拉强度和断后伸长率的变化。由图 7 可知, 钎料中 Bi 含量的增加会导致钎料基体抗拉强度以及断后伸长率的下降。其原因在于大量固溶于 β -Sn 相中的 Bi 原子在凝固过程中会析出和长大成晶粒尺寸较大的 Bi 颗粒, 在拉伸的过程中, 容易造成应力的聚集, 并且由于 Bi 含量的增加, 钎料显微组织中析出的白色 Bi 相也随之增多, 且易于扩散聚集在一起, 长大粗化或形成富 Bi 带(见图 2), 从而降低合金的强度。另一方面, 钎料基体中强度较低的 InBi 中间相也随着 Bi 含量的增大而增多, 固溶于基体相 β -Sn 中的 In 原子减少, 也会导致合金强度降低, 因此合金的抗拉强度整体随着 Bi 含量的增加而降低。从图 8 中不同 Bi 含量试样的断口形貌对比看, 钎料中 Bi 含量较多(图 8a)的断口形貌为典型的穿晶解理断裂, 断口处存在不同高度的解理台阶, Bi 的双层片状菱形结构^[2]导致其滑移系比较少, 塑性变形难以发生, 因此, 在拉伸过程中易发生脆性断裂, 钎料的抗拉强度和断后伸长率也相应降低; 而 Bi 含量低(图 8b)的钎料穿晶断口形貌不明显, 在拉伸过程中, 随着应力增加, 变形量增大, 韧窝周边形成较小的突起撕裂棱, 断口中出现较浅的小韧窝, 因此钎料的抗拉强度增加, 断后伸长率提高。

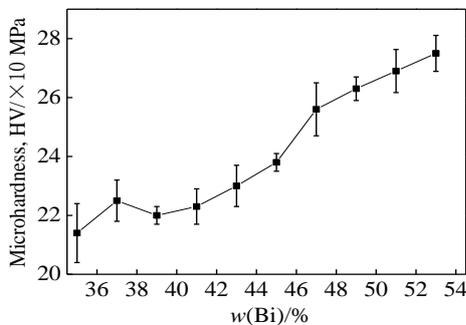


图 6 Bi 含量对 Sn-Bi-In 钎料显微硬度的影响

Fig.6 Influence of Bi content on microhardness of Sn-Bi-In solders

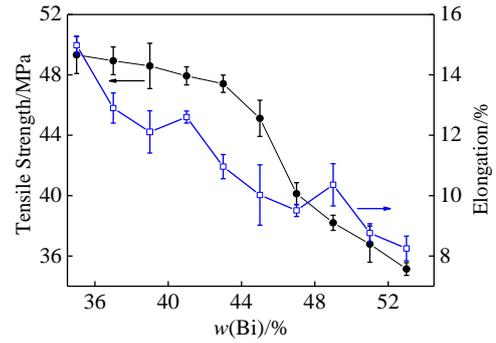


图 7 Sn-Bi-In 钎料的抗拉强度和延伸率

Fig.7 Tensile strength and elongation of Sn-Bi-In solders

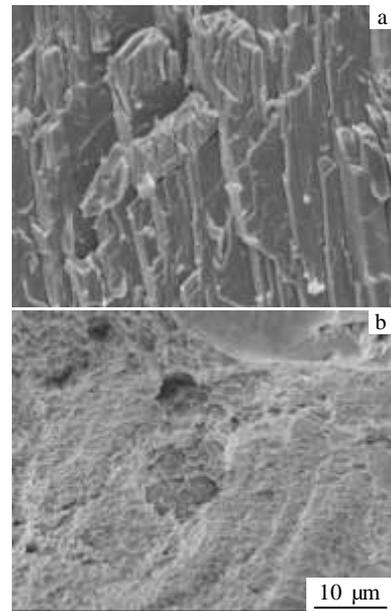


图 8 钎料的断口形貌

Fig.8 Fracture morphologies of solders: (a) 35Sn-53Bi-12In and (b) 53Sn-35Bi-12In

3 结 论

1) In 含量为 12% (质量分数) 时, Sn-Bi-In 钎料显微组织由 β -Sn 相、Bi 相以及 InBi 中间相组成, Bi 相和 InBi 相所占比例随着 Bi 含量的减少而降低。

2) Sn-Bi-In 钎料的熔化开始温度在 101.3~103.4 °C 之间, 随着 Sn 含量的增大, 合金的熔程先减小后增大, 铺展面积先增大后减小。

3) 钎料的显微硬度随着 Bi 含量的增加而增大, 相比于 Sn-Bi 共晶合金, In 元素的添加使钎料的显微硬度明显提高。随着 Bi 含量的增加, 显微组织中析出的硬脆相 Bi 增多, 合金易发生脆性断裂, 从而降低合金的抗拉强度和断后伸长率。

参考文献 References

- [1] Wang Jihui(王吉会), Yang Yaqun(杨亚群), Li Qunying(李群英) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2006, 16(10): 1653
- [2] Yan Yanfu(闫焉服), Wang Wenli(王文利). *Lead-free Solders in Electronic Assembly*(电子装联中的无铅焊料)[M]. Beijing: Electronics Industry Press, 2010: 60
- [3] Lei Xiaojuan(雷晓娟). *Study on the Non-eutectic Sn-Bi Solders with Low Melting Point*(Sn-Bi 系低熔点非共晶无铅焊料的研究)[D]. Changsha: Hunan University, 2007
- [4] Pang X Y, Shang P J, Wang S Q *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2010, 39: 1277
- [5] Zhang Fuwen(张富文), Xu Jun(徐俊), Hu Qiang(胡强) *et al.* *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2009, 19(10): 1782
- [6] Mokhtari O, Nishikawa H. *2013 14th International Conference on Electronic Packaging Technology*[C]. Dalian: ICEPT, 2013: 250
- [7] Yoon S W, Rho B S, Lee H M *et al.* *Metallurgical and Materials Transactions A*[J], 1999, 30(6): 1503
- [8] Witusiewicz V T, Hecht U, Bottger B *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2007, 428: 119
- [9] Amares S, Ervina Efzan M N, Yap T C. *Advanced Materials Research*[J], 2014, 845: 263

Microstructures and Properties of Sn-Bi-In Low-temperature Lead-free Solders

Li Qin, Lei Yongping, Fu Hanguang, Lin Jian
(Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: The characteristics of microstructures, thermal properties, wettabilities and mechanical properties of Sn-Bi-In solders with different composition were studied. The results show that the microstructure of Sn-Bi-In solders consists of β -Sn, Bi and InBi phases. The reduction of Bi content can result in the proportion decrease of Bi and InBi phases. There are three endothermic peaks with different magnitudes on the DSC curves, and the onset melting temperature of solders are between 101.3~103.4 °C. With the increase of Sn concentration, the melting range of solders firstly decreases and then increases, while the spreading area firstly increases and then decreases. The microhardness of solders increases with the rising of Bi content; in addition, the hardness is remarkably higher than that of Sn-Bi eutectic alloy when the In element is added to solder. The tensile strength and elongation of solders decrease with increase of Bi content.

Key words: Sn-Bi-In; microstructure; DSC curves; wettability; tensile strength

Corresponding author: Li Qin, Master, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, P. R. China, Tel: 0086-10-67391759, E-mail: liqin2013@emails.bjut.edu.cn