

文章编号:1673-9981(2010)04-0542-04

# 时效处理对 Sb 改性的 Sn-58Bi 低温无铅钎料的影响\*

许磊, 张宇鹏, 张宇航, 易江龙, 杨凯珍

(广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院), 广东 广州 510650)

**摘要:**为提高共晶锡铋钎料的延展性,细化组织,制备了 Sn-58BiSb 钎料合金.考察了时效处理对 Sn-58Bi 钎料微观组织、微量元素 Sb 对润湿性能的影响.结果表明,添加微量元素 Sb 能提高 Sn-58Bi 钎料的润湿性能.在 85 °C 时效处理 96 h 条件下,粗大的块状 Bi 全部消融,呈颗粒状态分布均匀.表明,时效处理可作为提高 SnBi 合金延伸性的有效手段.

**关键词:**Sb 掺杂; 微观组织; 时效处理; 润湿性能

**中图分类号:** TG425 **文献标识码:** A

低温 SnBi 系共晶焊料具有焊点力学性能好,其原材料及制备成本低;可广泛用于制作通讯设备、电器、消防、火灾报警装置中的保险丝、熔断器等对温度和热敏感的组件,特别是在太阳能集热板焊接和电子封装方面具有广泛的应用前景.

由于 SnBi 共晶焊料的耐热疲劳及延展性较差,使其焊接可靠性不足且加工线材困难,限制了其进一步的推广及应用.因此,细化焊料组织、提高焊料延伸率成为 SnBi 焊料研究亟待解决的关键问题.近来研究发现,向无铅焊料中添加微量合金元素能有效提高焊料性能.所以,有人<sup>[1-4]</sup>研究了向 SnBi 焊料中掺杂 Sb, Cu 及 RE 等元素后合金性能的变化情况,发现加入质量分数为 0.3% 的 Sb 元素能够有效提高 Sn-58Bi 焊料的延展性,微量 Cu 元素的加入能有效阻止 SnBi 晶粒的长大,提高焊料导电和导热性能,而适量稀土元素(Re)的加入可以改善焊料的润湿性、细化晶粒.

本文经研究发现,0.3% 的 Sb 元素的加入能够改善合金的性能,延伸率提高 7% 以上,但是焊料中仍存在少量粗大枝晶和偏析现象,同时还考察了时效处理工艺对 Sn-58Bi 枝晶和偏析组织的影响,并采用润湿平衡法研究了 Sb 对钎料可焊性的影响.

## 1 试验材料及方法

### 1.1 材料

焊料合金所用原材料为 Sn 条、Bi 和 Sb,它们的纯度均为 99.99%.焊料合金熔炼在坩埚电阻炉中进行,熔炼过程中采用木炭保护防止氧化,先将部分锡加入,待熔化后,加入 Sb,保持温度在 400 °C 左右并进行充分搅拌以保证 Sb 完全熔化,此时加入余量的 Sn 和 Bi,充分搅拌保证合金成分混合均匀,在 300 °C 浇注得到棒状样品.所制备的各合金成分配比列于表 1.

表 1 钎料合金的组成成分

序号	含量 w/%		
	Sb	Bi	Sn
1	0	58	余量
2	0.1	58	余量
3	0.3	58	余量
4	0.5	58	余量
5	0.7	58	余量

收稿日期:2010-10-19

\* 基金项目:广州有色金属研究院创新项目(1683025);广州有色金属研究院博士基金(1683017)

作者简介:许磊(1982-),男,山东临沂人,硕士.

## 1.2 方法

从各样品上切下金相样品,研磨抛光后用 $\text{FeCl}_3\text{-HCl}$ 腐蚀液腐蚀2~3s,清洗干净,在光学显微镜下观察合金组织.将棒状试样在箱式电阻炉中进行时效处理,温度为85℃,时效处理之后的样品如上所述观察金相组织.采用日本SAT-5100型可焊性测试仪对材料的润湿性能进行测试,测试温度190℃,每组样品进行3组试验,实验条件参照JIS Z 3198-4-2003标准.铺展试验的试样按GB11364-89标准要求制备.

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 Sb对润湿性能的影响

试验中采用SAT-5100型可焊性测试仪测定钎料的润湿力及润湿时间.将铜片竖直地浸入钎料熔体中,熔体的润湿表现为在铜片表面上“爬升”,通过力传感器记录下铜片从开始湿润到完成湿润过程中所受到的浮力和各种表面张力的合力变化.通过合力与润湿力的关系,直观地比较不同钎料润湿力 $F_{\text{max}}$ 的大小,判断钎料在铜片表面上的润湿性.铜片浸入深度为2mm,浸入时间10s,浸入速度为5mm/s,钎料熔体的温度为190℃,助焊剂采用自制的无卤素助焊剂.图1为不同Sb元素加入量对Sn-58BiSb钎料的润湿力及润湿时间的影响曲线.

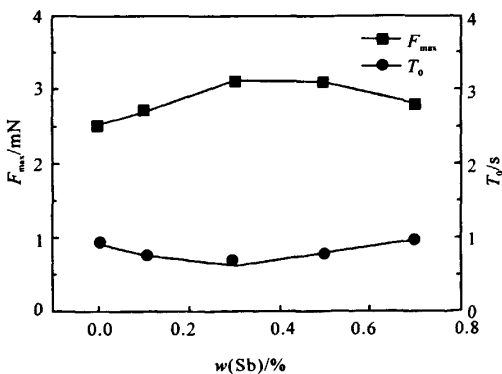


图1 Sn-58BiSb系钎料的润湿性能

从图1可以看出,随着Sb含量的增加,钎料的润湿力有所提高,当Sb添加量大于0.5%时,钎料的润湿力减少,润湿时间增长.各合金元素在熔化温

度下表面张力分别为 $\gamma(\text{Bi})=0.39\text{ N/m}$ , $\gamma(\text{Sn})=0.55\text{ N/m}$ 和 $\gamma(\text{Sb})=0.38\text{ N/m}$ <sup>[5]</sup>.向钎料中加入Sb,显然可以减少钎料的表面张力、提高润湿性能,表现为润湿力变大,润湿时间减小.但是当Sb添加量继续增大时,由于Sb对Cu的化学亲和力参数大于Sn和Bi对Cu的化学亲和力,化学亲和力参数越大,相互作用越强,形成的化合物可能性越大.因此,Sb和Cu发生强烈的相互作用,束缚了液态钎料原子趋向于表面,从而使得润湿性能下降.所以综合考虑两方面的因素,最佳的Sb加入量为0.3%~0.5%.

### 2.2 Sb对铺展面积的影响

以钎料在母材上的铺展面积S来表征铺展性能.铺展试样按GB11364-89标准要求制备,铺展试件为20mm×20mm×2mm的紫铜片,试验前试样经砂纸打磨和化学清洗.试验钎料质量为0.3g,用电子天平称重,偏差为±1%.首先用加热板将钎料加热至190℃后保温15s取下,用QCJ-2A型数字式求积仪测量钎料的铺展面积.图2为Sn-58BiSb系钎料的铺展性能.

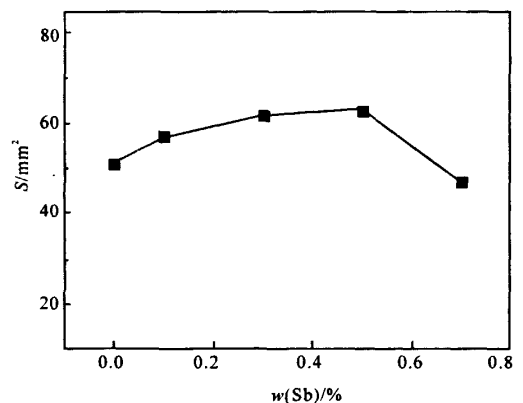


图2 Sn-58BiSb系钎料的铺展性能

影响液态钎料铺展性能的因素很多,若液态钎料中的合金元素与母材间的相互作用有利于减少其表面张力,可增大其铺展面积.研究表明<sup>[6]</sup>,钎料合金与基板发生轻微冶金反应,可以促进合金在基板上的铺展,但钎料合金与基板反应剧烈,基板上金属间化合物的厚度太大,则不利于钎料合金在铜片上的铺展.

从图2可见,Sb元素加入少量时,对钎料的铺

展性能有稍微提升的作用,当 Sb 增加到 0.5%时,钎料铺展面积明显减少.这是由于 Sb 的加入,促进了液态钎料与基板的相互作用,当 Sb 含量小于 0.5%时,可以降低液固表面张力,从而提高铺展性能,但当 Sb 含量过高时,母材表面 Cu-Sb 化合物的含量过多,在润湿试样表面时,过多的高熔点不熔物  $\text{Cu}_2\text{Sb}$ <sup>[6]</sup>会在试样已润湿表面上生成和堆积,从而阻碍钎料进一步铺展,使钎料的铺展性能下降.

### 2.3 时效处理对 Sn-58Bi0.3Sb 钎料微观组织的影响

微量元素 Sb 的加入能细化 Sn-58Bi 钎料的微观组织及提高合金的延伸性,但钎料存在着组织粗大和偏析的现象<sup>[1]</sup>.为了消除 Sn-58Bi0.3Sb 钎料中的粗大组织及组织偏析现象,采用时效处理工艺,其微观组织见图 3.

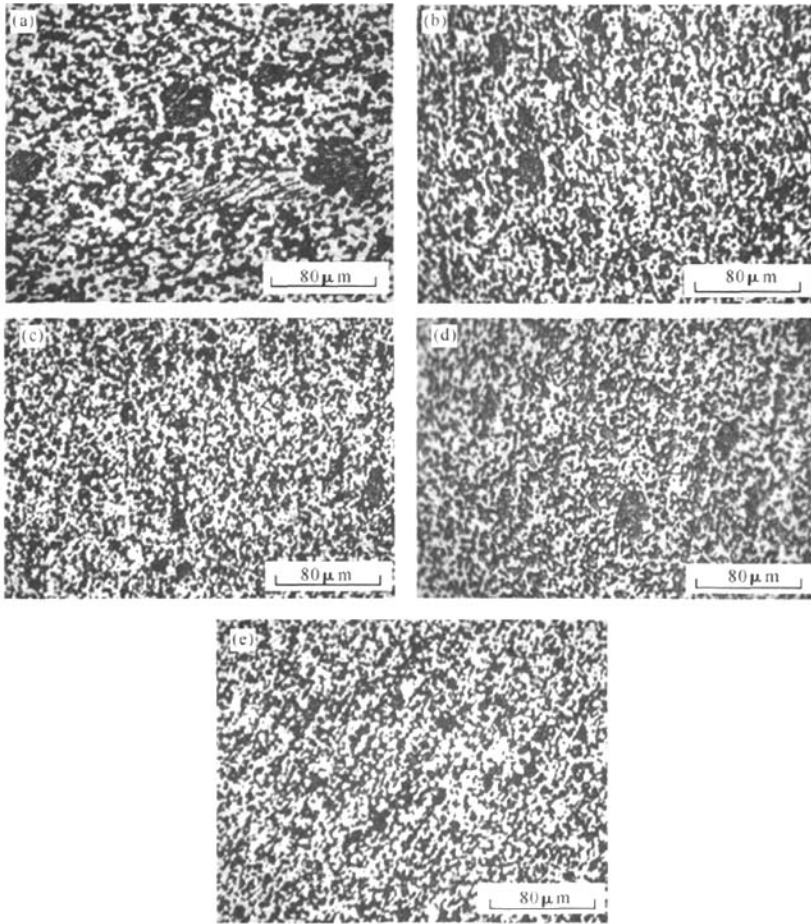


图 3 时效处理对 Sn-58Bi0.3Sb 显微组织的影响

(a) 未经时效处理; (b) 85 °C 下处理 24 h; (c) 85 °C 下处理 48 h; (d) 85 °C 下处理 96 h; (e) 95 °C 下处理 24 h

图 3(a)为 Sn-58Bi0.3Sb 钎料未经过时效处理的金相组织,白色为富 Bi 区,是由 Bi 和少量 Sn 组成的 Bi 基固溶体.黑色组织为富 Sn 区,是 Sn 和少量 Bi 组成的 Sn 基固溶体.可以看出 Bi 有偏析现

象,在高温下对焊料进行时效处理,可以通过 Bi 的均匀扩散来消除或减小实际条件下晶内成分的不均匀及偏离于平衡的组织.当温度 85 °C、时效处理 24 h 时(图 3(b)),可以发现 Bi 已经有消融的迹象,时

间延长到 48 h 时(图 3(c)),粗大块状的 Bi 继续消融、减少。当温度 85℃ 时效处理 96 h 时(图 3(d)),粗大块状的 Bi 完全消失,组织得到了明显的细化。

在 95℃,时效处理 24h 的条件下(图 3(e)),可以看出微观组织与在 85℃ 条件下处理 48 h 的微观组织基本一致。表明,时效处理温度的提高促进了组织中大块 Bi 的消融。扩散系数  $D$  与温度  $T$  的关系可以用阿累尼乌斯方程来表示:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

由式(1)可知,温度稍有升高,扩散进程就会加速。所以,为了加速扩散进程,可以提高时效处理的温度。这是由于温度提高,原子热激活能量增大,扩散系数增大,原子越容易发生迁移。试验还发现,提高时效处理温度,则可以缩短时效时间。但是锡铋系焊料由于受熔点,特别是偏析生成的低熔点共晶的影响,时效处理温度不能太高。经时效处理的焊料在长时间放置后,微观组织并没有发生变化,这说明时效处理可以提高焊料基体的抗热老化性能。

### 3 结 论

(1)Sb 元素的加入,能提高 Sb58Bi 焊料的湿润力、增大铺展面积、减少润湿时间,当 Sb 加入量为 0.5% 时,焊料的润湿力及铺展面积最大,润湿时间最短,当继续提高 Sb 含量时,润湿力和铺展面积减

小,润湿时间增长。

(2)时效处理可以消除 Sn58Bi 钎料中的粗大结晶,细化组织。在温度为 85℃、时效处理 96 h 时,钎料中粗大组织消除,组织稳定。

(3)提高时效温度,钎料扩散系数变大,可以减少时效时间,但温度不宜过高。

#### 参考文献:

- [1] 赵四勇,蔡志红,张宇鹏,等. Sb 掺杂对锡铋近共晶钎料组织和力学性能的影响[J]. 焊接技术 2010, 39(3): 47-51.
- [2] CHEN C M, HUANG C C. Effects of silver doping on electromigration of eutectic SnBi solder[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 461: 235-241.
- [3] SHANG P J, LIU Z Q, LIA D X, et al. Bi-induced voids at the Cu3Sn/Cu interface in eutectic SnBi/Cu solder joints[J]. Scripta Materialia, 2008, 58: 409-412.
- [4] 董文兴,史耀武,雷永平,等. 添加微量稀土对 SnBi 基无铅钎料显微组织和性能的影响[J]. 焊接技术, 2008(7): 43-46.
- [5] 袁章福,柯家骏,李晶. 金属及合金的表面张力[M]. 北京:科学出版社, 2006.
- [6] 闫焉服,冯丽芳,郭晓晓,等. Cu 含量对 Bi5Sb 钎料润湿性能和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(6): 1055-1060.

## Effect of aging treatment on Sb modified Sn-58Bi low-temperature lead-free solders

XU Lei, ZHANG Yu-peng, ZHANG Yu-hang, YI Jiang-long, YANG Kai-zhen

(Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China)

**Abstract:** To increase the elongation rate and refine the microstructure of Sn58Bi alloys, Sn58BixSb eutectic alloys were prepared. Effect of Sb content and aging treatment the key properties, such as microstructures, wettability were investigated. The test results indicated that the microstructure of the Sn-58Bi solder with adding a trace amount of Sb was better, the wettability was obviously improved when the alloys were aged at 85℃ for 48 hours, moreover bismuth in nubbly shape was melt completely and distributed uniformly in grain shapes after the aging treatment, which indicated aging treatment could be a effective way to increase the extensibility of Sn58Bi alloys.

**Key words:** Sb doping; microstructure; aging; wettability