

稀土 Y 加速 Sn 晶须生长规律

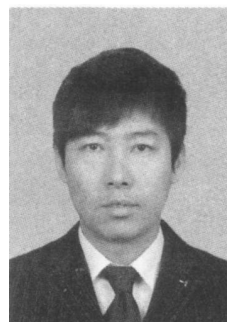
郝 虎, 李 广东, 史耀武, 夏志东

(北京工业大学 材料科学与工程学院 北京 100124)

摘 要: 氧原子向稀土相 YSn_3 晶格内部的扩散使 YSn_3 产生体积膨胀, 而周围钎料基体对体积膨胀的抑制作用使其内部产生巨大的压应力, 此压应力为 Sn 晶须的生长提供了驱动力; 与此同时, 稀土相 YSn_3 氧化过程中释放出的自由 Sn 原子为 Sn 晶须的生长提供了生长源. 对空气中室温与 150 °C 时效条件下稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的生长进行了研究. 结果表明, 室温时效条件下, 稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的生长速度缓慢且分布不均; 高温时效条件下, 稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的生长速度较快且巨大的压应力使钎料基体发生了隆起现象.

关键词: 无铅钎料; 稀土 Y; Sn 晶须

中图分类号: TN601 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2009)03-0041-04



郝 虎

0 序 言

元器件的引脚一般要镀上一层纯 Sn 或共晶 Sn 基合金钝化层, 以增强焊接过程中引脚与焊料之间的反应能力^[1]. 研究人员很早就发现各种基板和镀层的组合或 Sn 基钎料焊点的表面会长出直径几微米、长度几微米到几十微米的须状晶体. 由于 Sn 晶须具有较高的强度、刚度和高电流负载能力, 所以 Sn 晶须容易直接造成相邻引脚之间暂时性或永久性的短路^[2,3]. Sn 晶须在静电或气流作用下可能变形弯曲, 在电子设备运动中可能脱落造成短路或损坏. 在低气压环境中, Sn 晶须与邻近导体之间甚至可能发生电弧放电, 造成严重破坏. 据报道显示, 在一些需要长时间工作的装置, 例如心脏起搏器、雷达、导弹、卫星及核装置都出现过因 Sn 晶须导致短路而引发的事故. 随着电子产品封装密度的不断提高, Sn 晶须问题将成为无铅化进程中一个重要的可靠性问题. 为此, 需要进一步找到抑制其生长的有效方法.

为了有效抑制 Sn 晶须的生长, 首先必须确定 Sn 晶须的生长机制. 目前, 关于 Sn 晶须的生长机制主要有三种解释, 即位错运动机制^[4-6]、再结晶机制^[7,8]和氧化层破裂机制^[9-11]. 然而, 这三种机制都有其局限性且相互之间存在一定的矛盾. 大多数情况下 Sn 晶须的生长速度在 0.001 ~ 0.01 nm 的范围

内, 缓慢的生长速度严重阻碍了 Sn 晶须的研究进展. 为了加速 Sn 晶须的生长, 采用了一些如机械挤压、对 Sn 镀层通以高电流及采用 Sn-Mn 镀层的方法来加速 Sn 晶须的生长, 但效果都不是很理想. 在钎料中添加微量的稀土可以显著地改善钎料合金的综合性能. 然而, 当钎料中添加过量的稀土时会在其内部形成尺寸较大的稀土相, 且暴露于空气中的稀土相将发生氧化, 同时在其表面会出现 Sn 晶须的快速生长现象. 文中研究了稀土 Y 对 Sn 晶须生长的影响, 利用稀土相易氧化的特性实现了 Sn 晶须的加速生长.

1 试样制备

试验钎料是 Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Y, 其熔炼工艺如参考文献[12]所示. 铺展试样按照国家标准 GB11364-89 要求制备, 将铺展试样沿中心剖开, 首先用 400 ~ 2000 号金相水砂纸进行预磨, 然后使用 3 种专用抛光液(1 号, AP-A 粉末, 0.3 μm Al_2O_3 ; 2 号, AP-A 粉末, 0.05 μm Al_2O_3 ; 3 号, OP-S 悬浮液, SiO_2 , 其中 3 号中含有腐蚀剂)顺次抛光. 将抛光好的试样在空气中分别进行室温与高温时效处理, 其中高温时效处理的温度为 150 °C \pm 5 °C, 时效时间为 20 min. 时效处理完成后, 为了保证 Sn 晶须不受破坏, 应直接将试样放入 QUANTA200 扫描电镜(SEM)内进行显微组织观察, 使用其附带的 EDX 进行成分分析.

2 试验结果与分析

如图 1a 所示, 在 Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Y 钎料内部会形成直径十微米左右、长度达上百微米的树干状稀土相。EDX 分析表明这些稀土相的成分为 YSn₃, 图 1a 中方框所示区域为 EDX 扫描区域。由于稀土元素 Y 属于活性元素, 与氧的化学亲和力参数 (22.9) 远大于与锡的化学亲和力参数 (2.35)。所以, 如果将稀土相 YSn₃ 暴露于空气中, 将发生如下氧化反应: $YSn_3 + O_2 \rightarrow Sn + Y_xO_y$ 。EDX 分析结果表明 Y_xO_y 与 Y₂O₃ 相吻合。在上述的氧化过程中, 氧原子向稀土相 YSn₃ 晶格内部的扩散将导致其体积膨胀, 而周围基体对体积膨胀的抑制作用将使其内部产生巨大的压应力, 为 Sn 晶须的生长提供驱动力; 同时, 稀土相 YSn₃ 氧化过程中释放出的 Sn 原子将为 Sn 晶须的生长提供生长源。图 1b 为稀土相 YSn₃ 室温时效 75 h 后的原位扫描电镜形貌, 图中右上角的大方框为中间小方框的放大扫描电镜形貌。从图中可以看出, 稀土相 YSn₃ 的表面发生了均匀的氧化且形成了大量的均匀分布的白色颗粒, EDX 分析表明它们的成分为 Sn, 由此确定这些白色颗粒是稀土相 YSn₃ 在氧化过程中释放出的 Sn 原子所形成的 Sn 颗粒。值得注意的是, 某些 Sn 颗粒在随后的时效过程中将发生长大而成为 Sn 晶须, 如图中箭头所示。

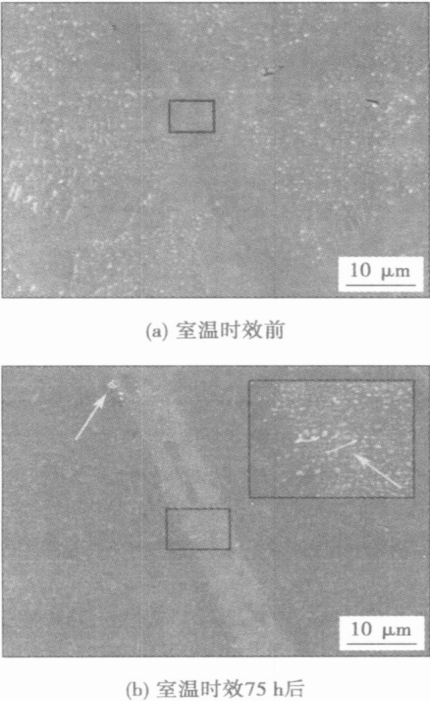


图 1 Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Y 钎料内部的稀土相 YSn₃
Fig. 1 YSn₃ phase in Sn3.8Ag0.7Cu1.0Y solder alloy

图 2a, c 为室温时效 360 h 后稀土相 YSn₃ 表面 Sn 晶须的生长情况, 图 2b, d 为室温时效 720 h 后稀土相 YSn₃ 表面 Sn 晶须的生长情况。通过对比图 2a, b 可以看出: 首先, 稀土相 YSn₃ 表面 Sn 晶须的生长是极不均匀的, 即有些 Sn 晶须的生长已经停止, 如 Sn 晶须 1, 而有些 Sn 晶须的生长才刚刚开始, 如

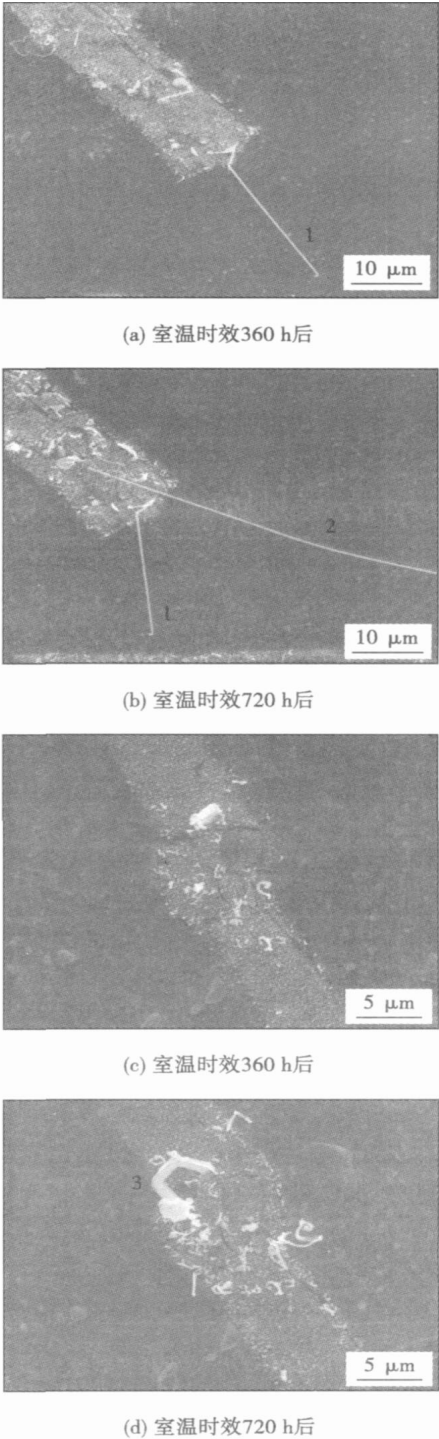
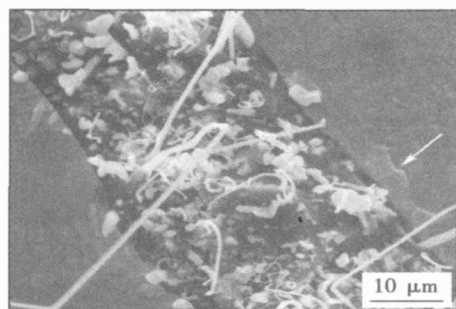


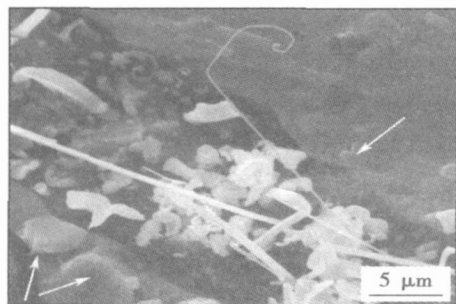
图 2 室温时效过程中 Sn 晶须在稀土相 YSn₃ 表面的生长
Fig. 2 Tin whisker growth on surface of oxidized YSn₃-phase during room temperature storage

Sn 晶须 2; 其次, Sn 晶须在生长过程中会发生旋转, 如 Sn 晶须 1, 虽然室温时效 360 h 后其停止了向上生长, 但在随后的时效过程中却发生了旋转. 通过对比图 2b, d 可以看出, 稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的尺寸分布也是不均匀的, Sn 晶须 3 在室温时效 720 h 后其体积远远大于周围其它 Sn 晶须的体积. 而且 Sn 晶须 3 的直径比较大, 约 $1.5\ \mu\text{m}$, 直径分别是 Sn 晶须 1 和 Sn 晶须 2 的三倍左右. 因此, 室温时效条件下稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的尺寸相差较大. 值得注意的是, 室温时效 720 h 以后, 稀土相 YSn_3 表面绝大多数 Sn 晶须停止了生长或者生长变得非常缓慢.

图 3 为 $150\ ^\circ\text{C}$ 时效 20 min 后稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的生长情况. 可以看出, 稀土相 YSn_3 发生了剧烈的氧化, 因体积膨胀产生的巨大压应力甚至使其周围的钎料基体发生了隆起现象, 如图中箭头所示的位置. 同时, 在其表面也生长出了大量的杆状和包状的 Sn 晶须. 与室温时效条件相比, 高温时效条件下杆状 Sn 晶须的尺寸相对比较均一. 值得注意的是, 试样在 $150\ ^\circ\text{C}$ 时效 20 min 后如果继续进行室温时效, 其表面的绝大多数 Sn 晶须不会发生变化, 即 $150\ ^\circ\text{C}$ 时效 20 min 后绝大多数 Sn 晶须已经停止生长.



(a) 杆状与包状的Sn晶须



(b) 针状与包状的Sn晶须

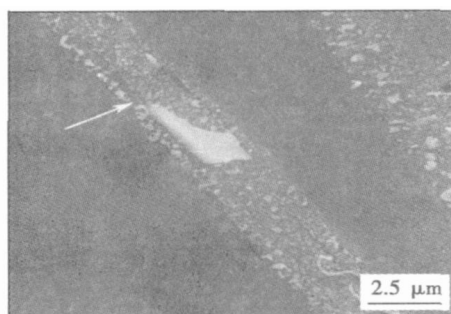
图3 $150\ ^\circ\text{C}$ 时效 20 min 后稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的生长

Fig. 3 Tin whisker growth on surface of oxidized YSn_3 phase after $150\ ^\circ\text{C}$ storage for 20 min

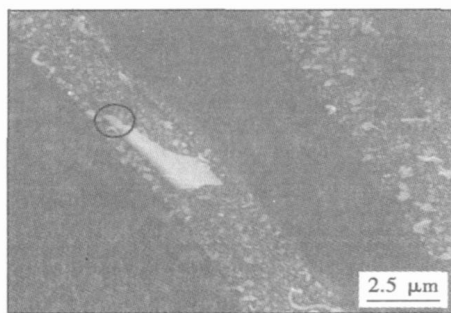
Sn 晶须的生长主要由两个因素决定, 即驱动力和生长源. 稀土相 YSn_3 氧化所产生的压应力为 Sn 晶

须的生长提供了驱动力, 而其氧化过程中释放出的 Sn 原子为 Sn 晶须的生长提供了生长源. 因此, 可以说稀土相 YSn_3 的氧化决定 Sn 晶须的生长行为, 即稀土相 YSn_3 的氧化停止, Sn 晶须的生长也会随之停止. 由于稀土相的氧化是一个氧原子向稀土相晶格内部扩散的过程, 且在一定条件下氧原子的平均扩散深度是有限的. 因此, 稀土相的平均氧化程度也是一定的. 所以, 无论是室温时效还是高温时效, 在经历一定时间后 Sn 晶须的生长都将停止. 然而, 稀土相的氧化又是不平衡的, 在缓慢的氧化条件下(即室温时效条件下)其遵守优先氧化原则, 即稀土相局部瞬间的快速氧化会形成一个氧化通道, 而氧化通道的形成又反过来加速其局部的氧化. 所以, 室温时效条件下, Sn 晶须的生长较不同步且容易出现直径较大的 Sn 晶须. 而在高温时效条件下, 由于稀土相的氧化较剧烈, 所以, 包状和杆状的 Sn 晶须会快速且相对均匀地同时出现在稀土相的表面.

如图 4 所示, 在稀土相 YSn_3 表面还发现了片状的 Sn 晶须. 图 4a 为室温时效 360 h 后的扫描电镜形貌, 图 4b 为室温时效 720 h 后的原位观察扫描电镜形貌. 可以看出, 片状 Sn 晶须的生长速度非常缓慢, 在后续的 360 h 时效过程中只发生了微小的变化, 如图 4b 中圆圈所示.



(a) 室温时效360 h后



(b) 室温时效720 h后

图4 室温时效过程中稀土相 YSn_3 表面片状 Sn 晶须的生长
Fig. 4 Flakey tin whisker growth on surface of oxidized YSn_3 phase during room temperature storage

Sn 晶须在生长过程中会形成自由表面,从能量的角度出发,为了减少其生长过程中表面自由能的增加,一般情况下,Sn 晶须应该倾向于形成圆柱状的形态,而试验中所发现的绝大多数 Sn 晶须也都符合这种形态特征.然而在某些特殊情况下,当稀土相的表面存在一些天然的缺陷时,如图 4a 中箭头所示位置,如果 Sn 晶须选择这些缺陷作为生长点,那么 Sn 晶须将复制缺口的形状而呈现特殊的形态.因此,在稀土相 YSn_3 表面狭长的缺口处形成了片状的 Sn 晶须.

3 结 论

(1) Sn-3.8Ag-0.7Cu-1.0Y 钎料内部会形成尺寸较大的稀土相 YSn_3 . 如果将 YSn_3 暴露于空气中,氧原子向其晶格内部的扩散将导致其产生体积膨胀,而钎料基体对体积膨胀的抑制作用将使其内部产生巨大的压应力,为 Sn 晶须的快速生长提供驱动力;而 YSn_3 氧化过程中释放出的 Sn 原子将为 Sn 晶须的快速生长提供生长源.

(2) 室温时效条件下,稀土相 YSn_3 表面 Sn 晶须的生长是缓慢且不平衡的.

(3) 高温时效条件下,稀土相 YSn_3 的氧化比较剧烈,在很短时间内其表面便会生长出大量的杆状和包状的 Sn 晶须,且巨大的压应力同时会使 YSn_3 周围的钎料基体发生隆起现象.

(4) 室温时效条件下,在稀土相 YSn_3 表面还出现了片状的 Sn 晶须,且片状 Sn 晶须的生长速度非常缓慢.

参考文献:

[1] Tu K N. Solder joint technology [M]. New York: Springer, 2007.

[2] Tu K N, Chen Chih, Wu A T. Stress analysis of spontaneous Sn whisker growth [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007, 18: 269—281.

[3] Boettinger W J, Johnson C E, Bendersky L A, *et al.* Whisker and hillock formation in Sn, Sn—Cu, and Sn—Pb electrodeposits [J]. Acta Materialia, 2005, 53: 5033—5050.

[4] Peach M O. Mechanism of growth of whiskers on cadmium [J]. Journal of Applied Physics (letters to the editor), 1952, 23(12): 1401—1403.

[5] Frank F C. On tin whiskers [J]. Philosophical Magazine, 1953, 44: 854—860.

[6] Eshelby J D. A tentative theory of metallic whisker growth [J]. Physics Review, 1953, 91: 755—756.

[7] Ellis W, Gibbons D, Treuting R. Growth of metal whiskers from the solid: growth and perfection of crystals [M], ed. Doremus R H, Roberts B W, Turnbull D. New York, John Wiley & Sons, 1958.

[8] Kakeshita T, Kawanaka R, Hasegawa T. Grain size effect of electroplated tin coatings on whisker growth [J]. Journal of Material Science, 1982, 17: 2560—2566.

[9] Fisher R M, Darken L S, Darken K G, *et al.* Accelerated growth of tin whiskers [J]. Acta Metallurgica, 1954, 2(3): 368—372.

[10] Hasiguti R R. A tentative explanation of the accelerated growth of tin whiskers [J]. Acta Metallurgica (letters to the editor), 1955, 3(2): 200—201.

[11] Tu K N. Irreversible process of spontaneous whisker growth in bimetallic Cu—Sn thin film reactions [J]. Physics Review B(Condensed Matter), 1994, 49(3): 2030—2034.

[12] 郝 虎, 田 君, 史耀武, 等. SnAgCuY 系稀土无铅钎料显微组织与性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006, 35(2): 121—123.

Hao Hu, Tian Jun, Shi Yaowu, *et al.* Studies on microstructure and performance of SnAgCuY lead—Free solders doped with rare earth Y [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2006, 35(2): 121—123.

作者简介: 郝 虎,男,1980 年出生,博士.从事先进电子连接材料与技术的研究,已发表论文 20 余篇.

Email: haohu@emails.bjtu.edu.cn

material are enhanced obviously.

Key words: welding material dosage; welding procedure; parameter model; area of welding layer

Vacuum diffusion welding of dissimilar materials of M2/40Cr

CHEN Chunhuan¹, ZHOU Yanbin², PAN Jinzhi¹, REN Ruiming¹, QI Zhengfeng¹ (1. School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian 116028, China; 2. Institute of Surface-Hardening Technique, DHI * DCW Group, Dalian 116041, China). p37—40

Abstract: The vacuum diffusion welding of high speed steel W6Mo5Cr4V2 (M2) with alloy structure steel 40Cr was studied by means of hardness test, tensile test, bending test, scanning electron microscope and OM analysis. Results show that sound metallurgical bonding is obtained between the two dissimilar materials at 1 100 °C for 30 minutes, which bonding pressure is 20 MPa and the vacuum level is not less than 0. 1 Pa. The fractures of tensile test and bending test both take in place on the steel of 40Cr. So the strength of bonding zone is higher than 40Cr matrix. Tempering after quenching treatment at a relatively lower temperature can ensure the required hardness of both the high speed steel and the structural alloy steel.

Key words: M2/40Cr dissimilar materials; vacuum diffusion welding; mechanical property; fracture morphology; microstructures

Study of tin whisker growth accelerated by rare earth Y

HAO Hu, LI Guangdong, SHI Yaowu, XIA Zhidong (School of Materials Science & Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022, China). p41—44

Abstract: It is known that rare-earth elements exhibit high chemical activity and adding trace amount of rare-earth (RE) in the solder can significantly improve the properties of solder alloy. However, RE-phases with large size precipitated in the Sn-3. 8Ag-0. 7Cu-1. 0 RE solder alloy are oxidized when exposed in air, tin whiskers growing rapidly on the surface of the oxidized RE-phases. Tin whisker growth on the surface of the oxidized YSn₃ phase is investigated at room temperature and 150 °C storage in air respectively. The results indicate that tin whiskers grow slowly and distribute unevenly on the surface of the oxidized YSn₃ phases during room temperature storage in air, but tin whiskers grow rapidly and the YSn₃ phase is extruded around even solder matrix during 150 °C storage in air.

Key words: lead-free solder; rare earth Y; tin whisker

Accuracy analysis and experimental method on three dimensional information computing of weld seam

CHEN Xizhang¹, CHEN Shanben² (1. School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China; 2. Institute of Welding Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China). p45—48

Abstract: Binocular vision technology which simulates the

function of the human eyes to observe the world is used to compute the three-dimensional information of weld seam in the welding field; two cameras as binocular vision are fixed on the end effector of the welding robot. The accuracy analysis model of vision computing is constructed. The effect of vision system structure on vision computing and the effect of the position of weld seam and the relative pose of weld seam between vision sensors on accuracy are analyzed. An experiment base on model theory is designed to validate the model analysis results, which show the correctness of the constructed model. The effects of repeatability positioning accuracy and TCP calibration error of welding robot for visual computing are also analyzed and tested. The results show that the effect of the former factor is not bigger than 0. 3 mm, but the re-calibration is necessary when the calibrated error of TCP is bigger than 1 mm.

Key words: binocular vision; three-dimensional information; accuracy analysis; arc-welding robot

Fully digitalized control strategy of wire feed motor

SHA Deshang¹, LIAO Xiaozhong¹, SHAN Lijun², BAO Yunjie² (1. School of Automation, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Time Technology Company LTD, Beijing 100085, China). p49—52

Abstract: A fully digitalized control strategy consisting of the outer loop of rotating speed regulation and the inner loop of current regulation for wire feed motor is proposed. Variable parameter control method is implemented according to different working procedures of the wire feed motor. The power circuit of wire feeder is composed of buck converter and full-bridge inverter, and the operation principles of the power circuit are analyzed. Also plug braking is taken to improve the dynamic response of the proposed power circuit, and double loop-closed block is established. The good dynamic and static performance of the wire feed system with this control strategy is verified by experimental results.

Key words: wire feeding motor; gas metal arc welding; digitalization; double closed loop

Composite control of sliding mode and PI for inverter arc welding/cutting power supply

ZHU Guorong¹, QIAN Cuifeng², DUAN Shanxu¹, KANG Yong¹ (1. College of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Valin Lianyuan Iron & Steel Thin Sheet Co. Ltd, Loudi 417009, China). p53—57

Abstract: According to the basic characteristics and the needs of arc welding/cutting power source, such as load current, short current and unload voltage, considering to the mains voltage fluctuation, economical and person security, the inverter arc welding/cutting power supply with composite control of sliding mode control (SMC) and PI is researched and designed. Through demonstrating the external characteristic demands of welding/cutting power supply and analyzing the control algorithm, PI control is used on current