

Sb 元素对 Sn—0.7Cu 钎料熔点及钎焊界面的影响

陈雷达, 孟工戈, 刘晓晶, 李正平

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要: 应用扫描电镜和差示扫描量热仪研究 Sb 元素 (0.25%, 0.5%, 0.75%, 1.0%) 对 Sn—0.7Cu 钎料熔点及钎焊界面的影响。结果表明, Sb 元素的加入使钎料的熔点升高, 从 226.38 °C 增加到 227.09 °C, 但含量小于 0.75% 时熔点的变化不大, 当 Sb 元素的含量达到 1.0% 时变化较大。当 Sb 元素的含量达到 0.5% 时, 界面化合物的形貌发生了很大变化, 扇贝状金属间化合物层变得均匀平滑, 避免了大柱状的 Cu_6Sn_5 相的生成, 厚度也变小, 明显地抑制了金属间化合物的生长, 细化了晶粒。当 Sb 元素的含量大于 0.5% 时, 界面又出现大柱状的 Cu_6Sn_5 相, 且界面化合物层的厚度增大。Sb 元素的加入并未改变界面处金属间化合物的种类。

关键词: 无铅钎料; 熔点; 钎焊界面

中图分类号: TG442.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253—360X(2008)05—0105—04



陈雷达

0 序 言

人类对 Sn—Pb 钎料的使用可以追溯到 3 000 多年前, 由于 Sn—Pb 钎料具有熔点低、对 Cu 元素及其合金的润湿性好、成本低、可操作性好等诸多的优点, 已在电子、汽车、建筑、航天等领域得到了十分广泛的应用。但大量的研究表明铅对自然环境和人的身体健康有不利的影响, 铅及铅的化合物已被环境保护组织 (EPA) 列入 17 种对人体和环境危害最大的化学物质之一^[1,2]。

基于铅的种种危害各国相继开始各自的立法限制铅的使用, 无铅化的提出始于美国, 随后欧盟、日本、中国也都已通过立法限制铅的使用^[3]。由此可见开发绿色的无铅钎料取代现有的 Sn—Pb 钎料已是大势所趋, 势在必行。

在众多的 Sn—Pb 钎料替代品中 Sn—Cu 系无铅钎料以其优良的性能和价格上的优势, 已在波峰焊中得到了广泛的应用, 但还存在熔点较高, 力学性能较差的缺点。Sb 元素作为与 Sn 元素同周期且相邻的元素, 在结构上有相似之处, 少量的 Sb 元素能够减少钎料中残渣的生成^[4], 且 Sb 元素明显能够抑制无铅钎料中潜在的锡瘟现象^[5]。但国内外关于 Sb 元素对 Sn—Cu 系钎料性能影响的报道并不多。文中以工业中常用的 Sn—0.7Cu 合金为基础, 通过加入 Sb 元素, 研究了成分变化对钎料熔点及钎焊界面

形貌的影响。

1 试验方法

试验所采用的材料为锡粒 (纯度为 99.9%)、铜丝 (纯度为 99.9%)、银粉 (纯度为 99.9%, 粒度 200 目)、锡粉 (纯度为 99.99%, 粒度 200 目)。设计合金成分: Sn—0.7Cu—XSb (X 分别为 0, 0.25, 0.5, 0.75 和 1.0)。

采用 SP—25 型高频感应加热装置, 进行合金的熔炼。在熔炼过程中始终通入氩气保护, 防止钎料氧化。

采用热分析方法研究 Sb 元素对钎料合金熔点的影响, 所用设备为 Pyris Diamond DSC 功率补偿型差示扫描量热仪, 样品室中通入高纯氮气作为保护气氛。分析温度范围为 150 ~ 300 °C, 升温速度为 5 °C/min。

利用钎料和铜箔的钎焊来研究钎焊界面的形貌及成分。铜箔的纯度为 99.9%, 用 1 000 号砂纸细磨后在 NaOH 溶液、HCl 溶液、丙酮溶液中分别浸泡 15 s 后吹干, 称取钎料重量 500 mg, 采用 DY—560 型台式电脑程控表面贴装焊机进行钎焊 (钎焊温度为 260 °C), 将焊好的钎焊试样沿中心剖开后用环氧树脂进行镶嵌, 用 200 ~ 2 000 号金相水砂纸进行预磨, 然后再用 0.5 μm 的金刚石抛光膏进行抛光。抛光后用硝酸 + FeCl_3 + 酒精腐蚀液进行腐蚀 (腐蚀时间为 5 s)。采用荷兰菲利普公司的 FEI Sirion 200 型热场

发射扫描电子显微镜和美国 EDX 型能谱仪对界面的形貌及界面化合物的成分进行分析。

2 试验结果及讨论

2.1 钎料合金熔化特性

熔化温度是钎料最基本的性能,是决定实际钎焊温度的基本参数^[6]。试验中5种成分合金的分析温度范围均设为150~300℃,取热流发生突变的温度区间215~235℃数据绘制曲线,如图1所示。

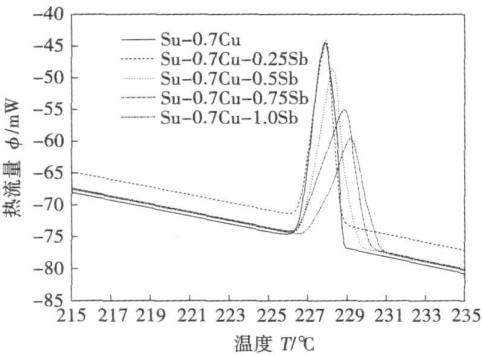


图1 Sn-0.7Cu-XSb 钎料的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC curves of Sn-0.7Cu-XSb solders

依据日本工业标准 JIS Z 3198^[7],取 DSC 曲线低温侧基准线与熔化峰值温度低温侧直线的交叉点为熔化开始温度。曲线上的吸热峰表征在钎料的熔化过程中热流发生了显著的变化^[8]。通过图1可以看

出:在熔点附近发生了吸热反应,这是因为金属在熔化时发生吸收热的反应, $\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 \rightarrow \text{液相}$ 。在所研究的合金中,未出现低熔点共晶峰,表明 Sb 元素的添加不会使 Sn-0.7Cu 合金产生低熔点共晶成分,有利于在钎焊过程中形成连接可靠的焊点。分析图1中可以得出合金试样的熔点分别为:226.38, 226.42, 226.50, 226.52 和 227.09℃。可以看出,随着 Sb 元素含量的增加钎料合金的熔点逐渐升高,在 0~0.75%之间时,Sn-0.7Cu-XSb 钎料合金的熔点上升的幅度并不大,只有当 Sb 元素含量达到 1.0%时钎料合金的熔点发生较大变化,增大到 227.09℃。

2.2 钎焊界面形貌

电子封装中,最常用的焊盘材料是铜基板,熔融的钎料与铜基板接触时会形成金属间化合物,金属间化合物是影响焊点可靠性的一个重要因素,薄且连续的金属间化合物层是良好润湿和连接的必要条件;过厚的金属间化合物层容易导致接头微裂纹的萌生乃至断裂,降低电子产品的使用寿命。因此研究金属间化合物层的变化规律,对焊点的可靠性及无铅钎料的推广应用具有积极意义^[9]。

图2是钎料钎焊接头的扫描电镜形貌。图中可以看到在焊料和铜基板之间形成了一层金属间化合物。金属间化合物层两侧形貌不同,靠近铜基板一侧的化合物平整,而与钎料相接的界面凸凹不平,形成了扇贝状的金属间化合物层,这与 Won 等人^[10]提出的金属间化合物层的形貌模型一致。当 Sb 元素

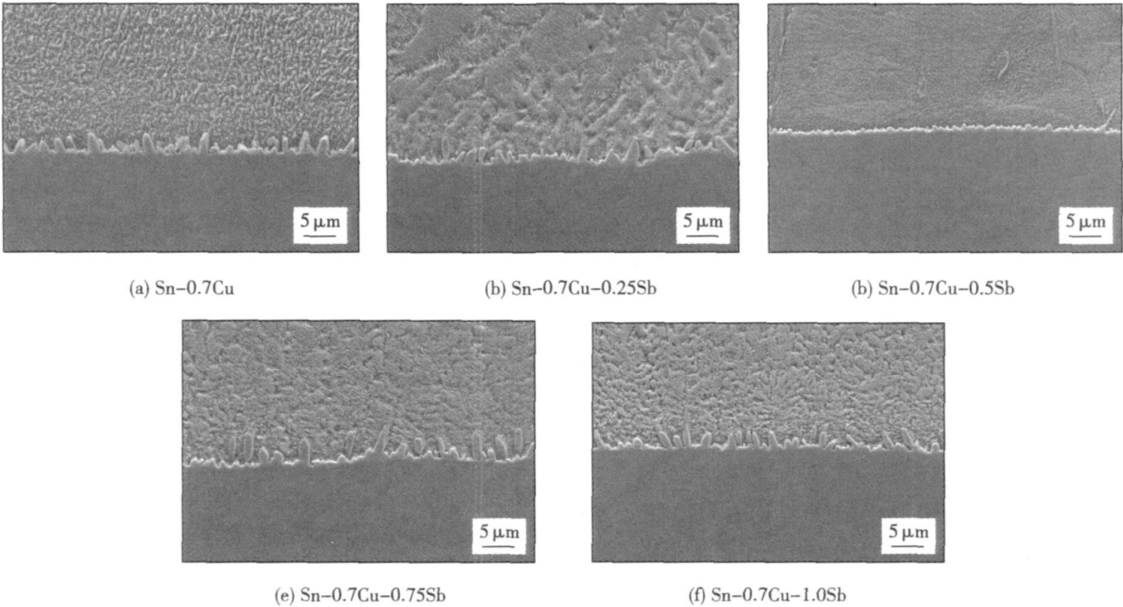


图2 Sn-0.7Cu-XSb/Cu 钎焊接头的扫描电镜形貌
Fig. 2 SEM micrographs of Sn-0.7Cu-XSb/Cu soldered joint

的含量为 0.5% 时, 界面金属间化合物的形貌发生很大变化, 扇贝状的金属间化合物层得到了细化, 界面化合物层形状变得均匀平滑, 避免了大柱状金属间化合物的生成, 表明含量为 0.5% 的 Sb 元素能显著细化焊接接头晶粒的尺寸。但当 Sb 元素的含量超过 0.5% 后金属间化合物晶粒的尺寸变大。

利用 Auto CAD 软件对钎焊界面化合物层的厚度进行测量, 每个钎焊界面取 3 个视场, 每个视场测量 3 次然后取平均值, 得各钎料钎焊界面的厚度分别为 3.61, 3.10, 1.91, 3.56, 3.39 μm 。由此可见当 Sb 元素加入时能够抑制金属间化合物层的生长, 其中 Sb 元素的含量为 0.5% 时界面化合物的厚度最小, 抑制作用最明显, 当 Sb 元素含量超过 0.5% 时, 又使金属间化合物层的厚度增大, 但仍小于 Sn—0.7Cu 界面化合物层的厚度。Sb 元素能够抑制界面化合物的生长可能是由于 Sb 元素降低了界面处原子的扩散速度。由以上可以推测, 当 Sb 元素含量为 0.5% 时, 有利于形成良好的力学性能。

为了确定界面处各元素的分布, 对钎焊界面进行线扫描如图 3 所示。

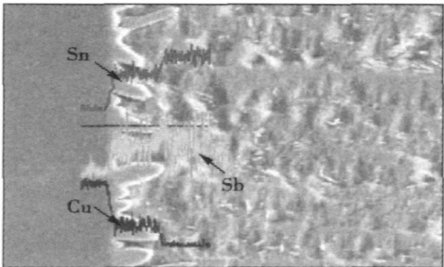


图 3 界面化合物线扫描
Fig. 3 Linescan of IMC

由图 3 可以看出, 金属间化合物层中主要含有 Sn 和 Cu 元素, Sb 元素的含量较少。此外, 由图 3 还可看出, 在金属间化合物层上 Cu 元素含量呈现一个高于焊料而低于 Cu 基板的台阶, 而 Sn 元素含量呈现一个高于 Cu 基板而低于焊料的台阶。为进一步对台阶处进行分析, 对界面做了能谱分析, 如图 4 所示。表 1 为所对应的能谱点数据, 从结果看出, 该层为金属间化合物 Cu_6Sn_5 相。通过观察图 3 中各元素在钎焊界面处的分布曲线及能谱分析, 并没有发现界面处有明显的 Cu_3Sn 相台阶生成。

由 Sn—Cu 二元相图可知, 在常温下能够稳定存在的 Sn—Cu 的金属间化合物有两种, 分别为 Cu_6Sn_5 相和 Cu_3Sn 相, 但在钎焊条件下 Cu_3Sn 相较薄, 很难

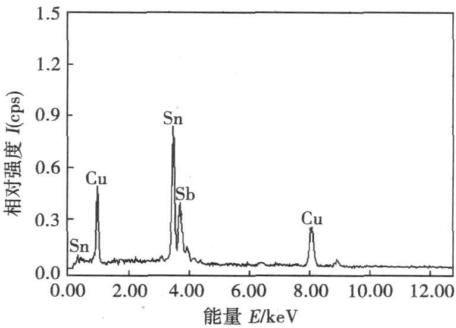


图 4 界面化合物能谱分析
Fig. 4 Energy spectrum analysis of IMC

表 1 能谱数据
Table 1 Data of EDX

元素	质量分数(%)	摩尔分数(%)
Sn	59.50	45.31
Sb	4.30	3.19
Cu	36.20	51.49

通过扫描电镜观察到该相的存在。由 Sn—Sb 二元相图可知, 当 Sb 元素含量较少 (小于 3%) 时, Sb 元素在 Sn 元素中形成固溶体。由 Sb—Cu 相图可知, 虽然 Sb, Cu 元素之间能够形成化合物, 但温度必须要高于 526 $^{\circ}\text{C}$, 而试验的温度为 260 $^{\circ}\text{C}$, 因此并没有 SbCu 化合物的生成。

3 结 论

(1) 与 Sn—0.7Cu 合金的熔化特性相比, 当 Sb 元素含量在 0~0.75% 之间时, 随着 Sb 元素的加入钎料合金的固相线温度升高, 但上升的幅度不大, 只有当 Sb 元素的含量达到 1.0% 时钎料熔点才上升到 227.09 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) Sb 元素的加入量达到 0.5% 时, 界面化合物的形貌发生了很大的变化, 扇贝状的 IMC 层得到了细化, IMC 层形状变的均匀平滑, 避免了大柱状的 Cu_6Sn_5 相的生成, 且 IMC 层的厚度最小为 1.91 μm , 明显地抑制了 IMC 层的生长, 细化了钎焊接头的晶粒。

(3) Sb 元素的加入对钎焊后界面金属间化合物的成分影响并不大, 界面处金属间化合物仍为 Cu_6Sn_5 相, 没有发现 Cu_3Sn 相。

参考文献:

[1] 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.

[2] 夏志东, 雷永平, 史耀武. 绿色高性能无铅钎料的研究与发展[J]. 电子工艺技术, 2002, 23(5): 185—191.

[3] 庄鸿寿. 无铅软钎料的新进展[J]. 电子工艺技术, 2001, 22(5): 192—196.

[4] 张文典. 实用表面组装技术[M]. 北京: 电子工业出版社, 2006.

[5] Yoshiharu K, Naomi W, William P. Tin pest in Sn—0.5Cu lead—free solder [J]. Journal of Material, 2001(6): 39—41.

[6] 赵小艳, 赵麦群, 王秀春, 等. Cu 和 Ce 对 Sn—Zn 系钎料合金物理性能和化学性能的影响[J]. 新技术新工艺, 2007(1): 62—64.

[7] 马 鑫, 何 鹏. 电子组装中的无铅软钎焊技术[M]. 哈尔

滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2006.

[8] 菅沼克昭. 无铅焊接技术[M]. 宁晓山, 译. 北京: 科学出版社, 2004.

[9] 李树丰, 赵高阳. 等温时效对 Sn3.0Ag2.8Cu/Cu 焊点界面层组织的影响[J]. 机械工程材料, 2005 29(11): 21—24.

[10] Won K C, Huuck M L. Effect of soldering and aging time on interfacial microstructure and growth of intermetallic compounds between Sn—3.5Ag solder alloy and Cu substrate[J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(10): 1207—1213.

作者简介: 陈雷达, 男, 1982 年出生, 硕士研究生。主要研究方向为电子封装无铅钎料。发表论文 1 篇。

Email: chenld1982@sina.com

[上接第 104 页]

[5] Nishioka T, Kato T. An alternating method based on the VNA solution for analysis of damaged solid containing arbitrary distributed elliptical microcracks[J]. International Journal of Fracture, 1999, 97(1—4): 137—170.

[6] Kamaya M, Nishioka T. Evaluation of stress intensity factors by finite element alternating method[C] // PVP: RPV Integrity and Fracture Mechanics. ASME/JSME, San Diego, US, 2004: 113—120.

[7] 陈 虎, 巩建鸣, 涂善东. 典型封闭环焊缝多道焊焊接残余应力的模拟分析[J]. 焊接学报, 2006, 27(10): 73—76.

[8] Mu Ruijia, Reddy D V. Stress intensity factors and weight functions for semi—elliptical cracks using finite element alternating method[J]. Engineering Fracture Mechanics, 1994, 48(3): 305—323.

[9] ASME. New York, USA, FC—2400—3—2001. ASME boiler and pressure vessel code section XI[S].

作者简介: 祝金丹, 女, 1980 年出生, 硕士研究生。主要从事机械制造(模具)及机械设计 CAD/CAE/CFD 方面的研究。发表论文 3 篇。

Email: zjd819@163.com

Guilian² (1. School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Research and Development Center, Wuhan Iron & Steel (Group) Corporation, Wuhan 430080, China). p93–96, 100

Abstract: The experiments were carried out upon the determination of SH–CCT diagrams and the characteristics of microstructures and properties in simulated coarse grain heat-affected zone (CGHAZ) of hot continuously rolled copper-bearing steel under single and double welding thermal cycles using thermal simulation. The results show that with the help of SH–CCT diagram of copper-bearing steel, it is proposed to choose $t_{8/5}$ ranging from 7 s to 35 s during welding. The copper-bearing steel has a narrow range of heat-input and brittleness is easy to happen in the region of CGHAZ with higher heat-input. Granular bainite transformed from austenite leads to brittleness. Softening starts when $t_{8/5}$ is more than 7 s. The dissolution of ϵ –Cu, coarse lath bainite and more ferrite cause softening. Moreover, the impact toughness decreases dramatically and obvious brittleness happens in the intercritical region of CGHAZ. The reason is pearlite formed on the interface of original austenite and coarse granular bainite, which can reduce the impact toughness.

Key words: copper-bearing age-hardening steel; coarse grain heat-affected zone; SH–CCT; softening; brittleness

Submerged-arc welding agglomerated flux for pressure vessel of anti-H₂S corrosion ZONG Lin¹, WANG Zongjie² (1. School of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China; 2. School of Materials and Science Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110023, China). p97–100

Abstract: Through analyzing slag system, alkalinity and chemical compositions of the deposited metal, a submerged-arc welding agglomerated flux for pressure vessel of anti-H₂S corrosion with Al₂O₃–CaF₂–MgO–SiO₂–MnO–TiO₂ fluoride and alkaline type slag system was developed. The experimental results indicate that agglomerated flux matched two kinds of welding wire made in institute of metal research Chinese academy of sciences can both produce high tensile strength and low temperature impact toughness and good properties of the resistance to H₂S corrosion. For matching the 1[#] welding wire, the weld metal have a relatively large component of Mn, brings down the $\gamma \rightarrow \alpha$ transformation temperature, acicular ferrite increases in the weld metal. Thereby, the welded metal have higher low-temperature impact toughness. The low content of C, S and P has contributions to enhance the strength and impact toughness of the weld metal. The content of oxygen is only 0.035% and nitrogen is only 0.008%. The oxygen content reduces, which causes to produce bigger dimples in the ductile fracture appearance. At the same time the number of acicular ferrite increases, so the impact toughness is enhanced.

Key words: agglomerated flux; anti-corrosion; strength and toughness; chemical composition

Numerical simulation on cracking growth behavior under effect of residual stresses in welding of pyrolysis tube ZHU Jindan¹, ZHANG Lijing², GONG Jianming² (1. Mechanical Technology Department, Nanjing College of Chemical Technology, Nanjing

210048, China; 2. School of Mechanical and Power engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China). p101–104, 108

Abstract: This present focuses on the numerical prediction about the cracking growth behavior of circumferential and inclined cracks generally observed in the region of heat-affected zone on the effect of residual stresses of butt-welding of pyrolysis tube. Finite element alternating method (FEAM) based on VNA algorithm combining with finite element modeling was utilized to investigate the effect of residual stress on cracking and predict the cracking growth tendency according to the variation of stress intensity factors along the crack edge. The results show that under the effect of welding residual stresses, the circumferential cracks may tend to circumferentially lengthen along the major axis of crack, and both lengthening along major axis and being deep along minor axis of inclined crack may occur.

Key word: pyrolysis tube; residual stress; FEAM; FEM; cracking growth

Influence of Sb on Sn–0.7Cu solder's melting point and soldering interface CHEN Leida, MENG Gongge, LIU Xiaojing, LI Zhengping (School of Materials Science & Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China). p105–108

Abstract: The influences of Sb (0.25%, 0.5%, 0.75% and 1.0%) on Sn–0.7Cu lead-free solder's melting point and soldering interface was studied by scanning electron microscope and differential scanning calorimetry equipment. The result indicates that the melting point raises from 226.38 °C to 227.09 °C as Sb was added into the SnCu solders from 0.25% to 1.0%. But the melting point changed a little when Sb is less than 0.75%, only when its content comes up to 1.0% the melting point changed obviously. When SnCu solder contains 0.5% Sb, the pattern of IMC (intermetallic compound) changes obviously, scalloped IMC becomes smooth and the thickness of IMC becomes small and big prismatic Cu₆Sn₅ is avoided; the growth of IMC is inhibited and the grain is refined. When more than 0.5% Sb is added into the solder, the big prismatic Cu₆Sn₅ is formed again and IMC becomes thicker. The species of IMC wasn't changed when Sb is added into Sn–0.7Cu solder.

Key words: lead-free solder; melting point; soldering interface

Effects of time interval in rapid prototyping of Al-alloy based on welding SHEN Junqi, HU Shengsun, LIU Wanglan, HAN Jinghua (School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China). p109–112

Abstract: In the process of rapid prototyping based on welding, heat input has great effect on the quality and capability of workpieces. Time interval of deposited layers is used as a method of controlling the heat input in rapid prototyping process of 5356 Al-alloy based on AC gas tungsten arc welding (AC-GTAW). Under the condition of various time interval of deposited layers, the surface morphologies and microstructures of deposited layers are better than that in equal time interval of deposited layers.

Key words: rapid prototyping based welding; AC gas tungsten arc welding; Al-alloy; time interval of deposited layers