

Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料压入蠕变性能的研究

曾 明^{1,2}, 陈正周², 沈保罗¹, 徐道芬², 廖春丽²

(1. 四川大学, 四川 成都 610064)

(2. 西华大学, 四川 成都 610039)

摘 要: 对 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料在温度为 50~100 °C, 应力为 16.7~43.2 MPa 条件下的压入蠕变性能进行研究。得到压入蠕变的应力指数 $n=3.181$ 、蠕变激活能 $Q=59.189$ kJ/mol、材料的结构常数 $A=0.423$ 。获得 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料稳态压入蠕变速率本构方程: $\dot{\epsilon}=0.423\sigma^{3.181}\exp(-59189/RT)$ 。随着温度和应力的增加, Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料的压入蠕变速率明显增加, 蠕变后 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 相明显变粗变短。 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 可强化基体, 提高 β -Sn 基体的抗压入蠕变性能。

关键词: Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu; 无铅焊料; 压入蠕变; 应力指数; 激活能

中图分类号: TG425⁺.1; TG111.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1353-05

近年来, 工业发达国家纷纷立法, 禁止有铅焊料在电子等领域的使用。在材料及电子封装行业, 无铅焊料的研发已成为一个新热点^[1]。Sn-Ag 系无铅焊料的研究相对较多, 但其熔点偏高, 应用面受到限制, 加入适量的 Cu、Bi 可以降低其熔点, 已形成 Sn-Ag-Cu, Sn-Ag-Bi 以及 Sn-Ag-Bi-Cu^[2,3]等合金。其组织、性能等已有不少研究, 正获得较广的应用。然而其蠕变性能, 特别是压入蠕变性能的研究甚少。本实验针对 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料, 对其涉及可靠性及寿命的重要性能指标压入蠕变性能进行研究。

1 实验方法

考虑元素烧损, 并经实验考察, 按照 Sn:Ag:Bi:Cu 质量比 93:3.8:2.4:0.8 配料。将电阻炉加热至 570 °C 左右保温, 然后将覆盖剂(质量比 KCl:LiCl=1.3:1)放进陶瓷坩埚, 再将坩埚放进炉内。等熔剂熔化后将 Sn 块加入, Sn 块完全熔化后再将 Ag、Bi、Cu 加入。保温 60 min 并充分搅拌后取出坩埚, 到 350 °C 左右扒去液面熔渣, 将合金液浇注到铜质圆柱形模具中。将试样加工成 $\Phi 20$ mm \times 10 mm, 端面进行抛光。

在自制压入蠕变实验装置上进行实验, 如图 1 所示。试样置于储有二甲硅油的保温杯中进行加压。压头直径为 1 mm, 材质为高速钢。该装置由加压系

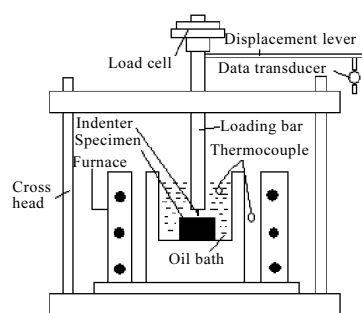


图 1 压入蠕变装置示意图

Fig.1 Schematic of indentation creep apparatus

统、加热系统、温度控制系统、数据采集与转换及记录系统等组成。温度控制精度可达 ± 1 °C, 试样的蠕变数据由高精度位移传感器采集, 每 5 s 采集 1 次数据, 数据通过转换器由计算机记录, 精度为 ± 0.0001 mm。实验温度分别为 50、60、80、100 °C; 实验压应力分别为 16.7、25、35、43.2 MPa。

采用 X'Pert 飞利浦 X 射线衍射仪对试样进行相分析; 微观组织在 JSM-5910LV 型扫描电镜上进行观察。

2 实验结果

2.1 压入蠕变速率与温度和应力的关系

在不同温度和应力下得到的压入蠕变的稳态蠕变

收到初稿日期: 2008-07-27; 收到修改稿日期: 2009-05-18

基金项目: 四川省教育厅“重点培育项目”(07ZZ033)

作者简介: 曾 明, 男, 1965 年生, 博士生, 教授, 四川大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610064, 电话: 028-87721550, E-mail: zmcgyxh@163.com

速率见表 1。压头压入的位移量（深度）与加载时间的关系曲线如图 2a~2d 所示。

2.2 稳态压入蠕变本构方程

在蠕变过程中，稳态蠕变阶段最具有工程意义和价值。高温稳态蠕变速率可以表示为^[4]：

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中， A 为与合金的成分和组织有关的结构常数， σ 为应力， n 为应力指数， Q 是蠕变激活能， R 是气体常数， T 是绝对温度。对 (1) 式两边取对数，有：

$$\ln \dot{\epsilon} = -Q/RT + \ln A + n \ln \sigma \quad (2)$$

当温度不变时， $-Q/RT + \ln A = C_1$ 是常数，故：

$$\ln \dot{\epsilon} = C_1 + n \ln \sigma \quad (3)$$

当压力不变时， $\ln A + n \ln \sigma = C_2$ 为常数，故：

$$\ln \dot{\epsilon} = C_2 - Q/RT \quad (4)$$

从式 (3) 可知，温度不变时， $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $\ln \sigma$ 呈直线关系，斜率 $n = (\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial \ln \sigma)_T$ ；从式 (4) 可以看出，当压力不变时， $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $1/T$ 呈直线关系，斜率为 $-Q/R$ ，

$$Q = -R \left[\partial \ln \dot{\epsilon} / \partial (1/T) \right]_{\sigma}$$

实验结果分别如图 3 和图 4 所示。从图 3 稳态蠕变速率与压入应力的关系、图 4 稳态蠕变速率与温度的关系中可以看出，同一个条件下的 4 个点有较好的直线关系。从各条直线的斜率可以得到应力指数 n 和蠕变激活能 Q 值，如表 2 所示。从而得到平均应力指数 $n=3.181$ ，平均蠕变激活能 $Q=59.189$ kJ/mol。在所给定的应力和温度范围内，按 $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $-Q/RT + n \ln \sigma$ 分别作为纵坐标和横坐标绘图，如图 5 所示。由直线与纵坐标轴的截距得到 $\ln A = -0.8605$ ，

表 1 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金的稳态压入蠕变速率
Table 1 Steady-state indentation creep rate of Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu alloy

Temperature/°C	Stress/MPa	Creep rate/mm·s ⁻¹
50	16.7	6×10 ⁻⁸
	25	2×10 ⁻⁷
	35	8×10 ⁻⁶
	43.2	1.4×10 ⁻⁶
60	16.7	1.8×10 ⁻⁷
	25	4×10 ⁻⁷
	35	1.6×10 ⁻⁶
	43.2	3×10 ⁻⁶
80	16.7	6×10 ⁻⁷
	25	1.6×10 ⁻⁶
	35	6.8×10 ⁻⁶
	43.2	1.2×10 ⁻⁵
100	16.7	6×10 ⁻⁶
	25	1×10 ⁻⁵
	35	6×10 ⁻⁵
	43.2	1×10 ⁻⁴

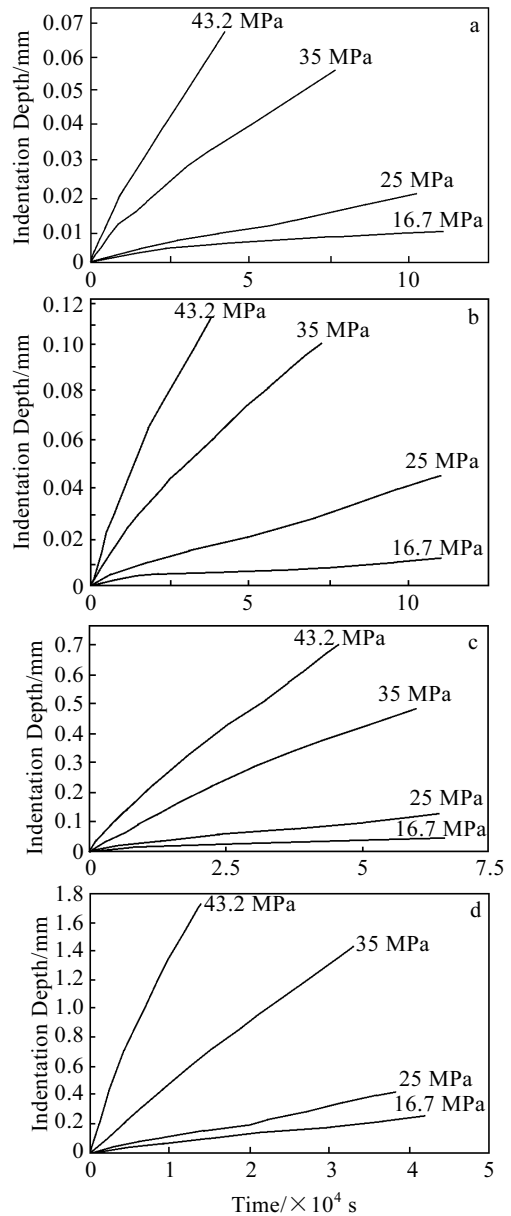


图 2 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金在不同温度和应力下压入蠕变曲线

Fig.2 The indentation creep curves of the Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu alloy at different temperatures and different stresses: (a) 50 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C, and (d) 100 °C

从而确定 $A=0.423$ 。最后得到 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅钎料合金高温稳态压入蠕变速率本构方程为：

$$\dot{\epsilon} = 0.423\sigma^{3.181} \exp(-59189/RT)$$

3 分析与讨论

3.1 温度和应力与压入蠕变的关系

图 2 为 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料合金在不同温度和应力下的压入蠕变曲线。可以看出，蠕变的第 1 阶段出现的时间很短，蠕变的第 2 阶段，即稳态蠕

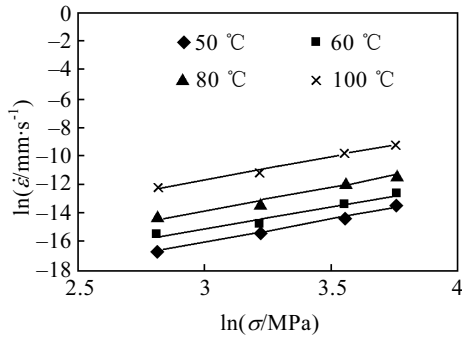


图 3 稳态蠕变速率与压入应力的关系

Fig.3 Relationship between steady creep rate and indentation stress

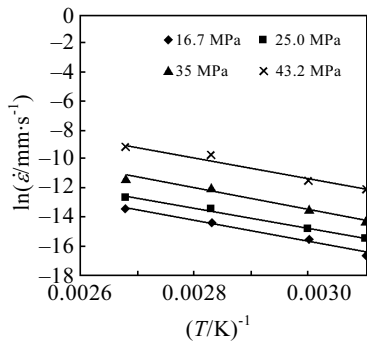


图 4 稳态蠕变速率与温度的关系

Fig.4 Relationship between steady creep rate and temperature

表 2 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金的应力指数和蠕变激活能
Table 2 Stress exponent (*n*) and creep activation energy (*Q*) of Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu alloy

Temperature/°C	<i>n</i>	Stress/MPa	<i>Q</i> /kJ·mol ⁻¹
50	3.255	16.7	60.017
60	3.048	25	56.842
80	3.257	35	60.090
100	3.165	43.2	59.806
Mean value	3.181	Mean value	59.189

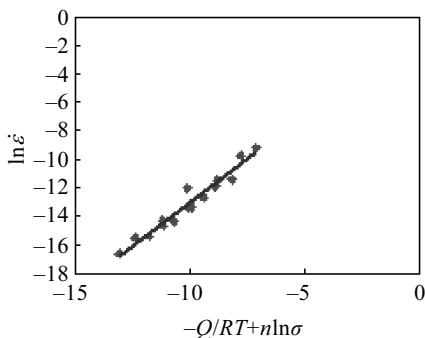


图 5 $\ln \dot{\epsilon}$ 和 $-Q/RT + n \ln \sigma$ 的关系

Fig.5 Relationship between $\ln \dot{\epsilon}$ and $-Q/RT + n \ln \sigma$

变阶段的曲线特征比较明显, 曲线段比较长, 在这个阶段压头的位移量与加载时间基本呈线性关系。图 2 中未显示出蠕变的第 3 个阶段, 这是因为随着压入深

度的增加, 压头受到剪切应力和摩擦阻力将同时增加, 而与压头端面接触部分的试样表面受到的实际正应力就会减小, 故未观察到加速蠕变阶段。从图 2 中还可以明显观察到在同一温度下, 随着压力的加大, 蠕变速率明显变快。

3.2 组织的变化

将压入蠕变前的试样进行 XRD 分析, 结果如图 6 所示。分析该图, 发现试样由 Sn、金属间化合物(IMC) Ag_3Sn 、金属间化合物 Cu_6Sn_5 和 Bi 相组成。

图 7、图 8 分别是试样蠕变前后的光学和 SEM 照片。从图 7a 蠕变前的试样金相图中可以看到, 有不均匀分布的针状金属间化合物 Ag_3Sn 和短棒状的金属间化合物 Cu_6Sn_5 , Ag_3Sn 与 $\beta\text{-Sn}$ 基体、 Cu_6Sn_5 与 $\beta\text{-Sn}$ 基体分别形成二元共晶组织。 $\text{Ag}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 + \beta\text{-Sn}$ 形成复杂的三元共晶组织。从图 8a SEM 照片上可以看到, 针状 Ag_3Sn 表面比较粗糙, 有毛刺生成。 Ag_3Sn 与 $\beta\text{-Sn}$ 之间存在着特定的晶体学取向关系: $\{012\}\text{Ag}_3\text{Sn} // \{111\}\text{Sn}; <100>\text{Ag}_3\text{Sn} // <110>\text{Sn}$ [5]。常温下 Bi 在 $\beta\text{-Sn}$ 中的溶解度(质量分数)为 2% 左右 [6]。

图 7b、图 8b 分别是试样在 100 °C 和 43.2 MPa 条件下蠕变后压坑底部的金相和 SEM 照片。从该两图可见, 蠕变后的组织形状发生了较明显的变化。在图 7b 金相图片上可以看到蠕变后 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 相都变粗变短, 在图 8b SEM 图片上还可以看到蠕变后 Ag_3Sn 变得更加光滑; 而 Cu_6Sn_5 相变得比较规整。这是因为在压入蠕变过程中的温度及压力作用下, Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 吸收了大量的界面能, 针状 Ag_3Sn 、棒状 Cu_6Sn_5 发生断裂, 并增粗。这与沈骏等在研究无铅焊料 Sn-Ag 中, 金属间化合物 Ag_3Sn 在高温时效所得到的结果类似 [7]。此外, 从图 8b SEM 图片中还可见, 试样进行压入蠕变后 $\beta\text{-Sn}$ 基体上分布的 Ag_3Sn 、 Cu_6Sn_5 出现明显的方向趋同性, 类似金属塑性加工的“锻造流线”。 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 共同增强了 $\beta\text{-Sn}$ 基体的抗蠕变性能。

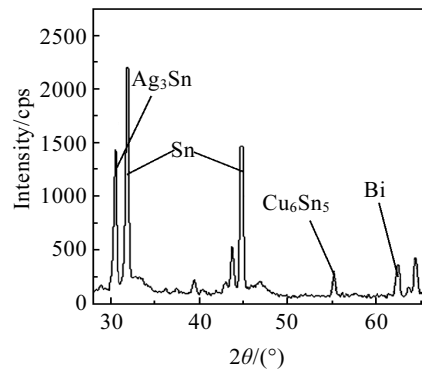


图 6 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金的 XRD 图谱

Fig.6 XRD pattern of Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu alloy



图 7 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金的光学显微组织

Fig.7 Optical micrograph of Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu alloy:
(a) before creep and (b) after creep

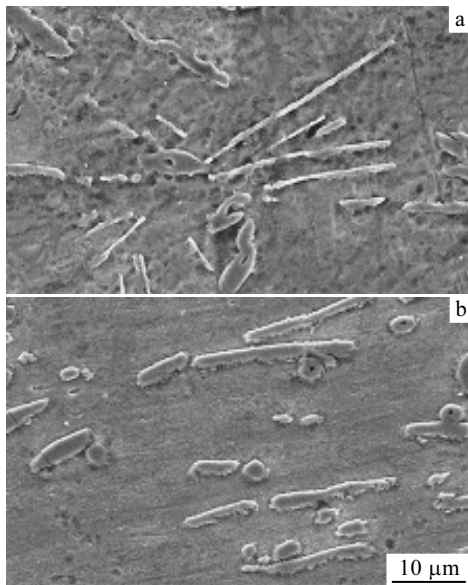


图 8 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金的 SEM 显微组织

Fig.8 SEM images of Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu alloy: (a) before creep and (b) after creep

3.3 蠕变机制

金属材料在稳态蠕变过程中表现出的有效应力指数和有效激活能是反映其蠕变机制的重要参数，当 $n=1$ 时是扩散控制的蠕变； $n \approx 3$ 时是位错滑移控制的蠕变； $n=4 \sim 6$ 时是由位错攀移运动控制的蠕变； $n > 6$ 时是第二相颗粒增强机制^[8]。在 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金中， β -Sn 基体固溶有 2%左右的 Bi，可起到固溶强化作用。本研究 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金压入蠕变

的应力指数 n 值在 3~4 之间，接近于 3，说明固溶有 2%左右 Bi 的 β -Sn 基体的蠕变受位错的黏滞性滑移控制^[9]。此外， β -Sn 基体上分布的金属间化合物 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 也可起到一定的强化作用，增强了 β -Sn 基体的抗蠕变性能。与 β -Sn 的压入蠕变数据相比 ($T < T_{Trans}$ 时 $n=6.5$, $Q=49 \text{ kJ/mol}$ ^[10])，可以看出 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料的抗压入蠕变性能明显提高。

再结合激活能 Q 来看，Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金在本实验条件下的压入蠕变激活能 Q 与 β -Sn 的位错管道扩散激活能接近 (位错管道扩散激活能的值约为晶格自扩散激活能的 0.6^[11])， β -Sn 的晶格自扩散激活能为 97 kJ/mol ^[12]， β -Sn 的位错管道扩散激活能约为 60 kJ/mol 。因此 Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 合金的压入蠕变变形机制主要是由位错滑移控制。

4 结 论

1) 在温度为 323~373 K，应力为 16.7~43.2 MPa 条件下，Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料稳态压入蠕变速率本构方程为：

$$\dot{\epsilon} = 0.423\sigma^{3.181} \exp(-59189/RT)$$

2) Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料进行压入蠕变后组织形态发生了明显的变化。针状金属间化合物 Ag_3Sn 相和棒状的金属间化合物 Cu_6Sn_5 相发生断裂而变粗变短。

3) Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu 无铅焊料的压入蠕变变形机制主要由位错滑移控制。金属间化合物(IMC) Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 分布于基体，提高了 β -Sn 基体的抗蠕变性能。

参考文献 References

- [1] Mulugeta Abtew, Guna Selvaduray. *Materials Science and Engineering*[J], 2000, 27: 95
- [2] Zhang X P, Yu C B, Zhang Y et al. *Journal of Materials Processing Technology*[J], 2007, 192: 539
- [3] JO O D K, Yu Jin, Shin S W. *Journal of Electronic Materials*[J], 2003, 32(6): 541
- [4] Wei X W, Zu X T, Fu H et al. *Materials Science and Technology*[J], 2006, 22(8): 903
- [5] Yang Wenge et al. *Journal of Electronic Materials*[J], 1994, 23(8): 765
- [6] Sebaoun A, Vincent D, Treheux D. *Materials Science and Technology*[J], 1987, 3(4): 241
- [7] Shen Jun(沈 骏) et al. *Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2006, 51(10): 1125
- [8] Ren Weili(任维丽) et al. *Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2002, 38(9): 908

- [9] Mukherjee A K. *Materials Science and Engineering A*[J], 2002, 322(1): 1
- [10] Masami Fujiwara *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 319(10): 929
- [11] Mohamed F A *et al. Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1973, 4(4): 935
- [12] Fuqian Yang *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2005, 409: 87

Research on Indentation Creep Property of Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu Lead-Free Solder

Zeng Ming^{1,2}, Chen Zhengzhou², Shen Baoluo¹, Xu Daofen², Liao Chunli²

(1. Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(2. Xihua University, Chengdu 610039, China)

Abstract: The indentation creep behaviour of Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu lead-free solder was studied in the temperature range of 50-100 °C and indentation stress range of 16.7-43.2 MPa. The stress exponent n of 3.181, creep activation energy Q of 59.189 kJ/mol, and material structural constant A of 0.423 were obtained. The constitutive equation of the steady state indentation creep rate of the Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu lead-free solder was $\dot{\epsilon} = 0.423\sigma^{3.181}\exp(-59189/RT)$. The experiment shows that the indentation creep rate increased dramatically as the temperature and stress increased. The Ag₃Sn and Cu₆Sn₅ phases became coarser and shorter after indentation creep, which could increase indentation creep resisting property by strengthening β -Sn matrix.

Key words: Sn-3.5Ag-2Bi-0.7Cu; lead-free solder; indentation creep; stress exponent; activation energy

Biography: Zeng Ming, Candidate for Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China, Tel: 0086-28-87721550, E-mail: zmcgyxh@163.com