

冷却速率对 Sn-3.5Ag 合金微观组织及力学性能的影响

溥存继^{1,2}, 谢明^{1,2}, 杜文佳^{1,2}, 张吉明^{1,2}, 杨云峰^{1,2}, 王塞北^{1,2}, 张利广^{1,2}

(1. 昆明贵金属研究所, 云南 昆明 650106)

(2. 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 云南 昆明 650106)

摘要: 研究了不同冷却速率对 Sn-3.5Ag 合金的微观组织、维氏硬度和力学性能的影响。通过采用空冷、水冷和急冷的方式获得了冷却速率分别为 10^1 、 10^3 和 10^6 K/s 的 Sn-3.5Ag 合金样品, 对样品进行显微分析和力学性能测试后得出冷却速率对 β -Sn 二次枝晶臂间距和 Ag_3Sn 相的分布有显著影响。随冷却速率的加快, β -Sn 晶粒尺寸和二次枝晶臂间距逐渐减小, Ag_3Sn 晶粒尺寸也逐渐变小、分布更加均匀, 样品硬度、力学性能也随冷却速率的增加而提高。研究表明, 合金微观组织结构和 Ag_3Sn 相的分布规律对合金力学性能有显著的影响, Ag_3Sn 相在合金中起了弥散强化的作用。

关键词: 快速冷却; Sn-3.5Ag 合金; 显微组织; 力学性能

中图分类号: TG44

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)04-1012-05

锡铅焊料的使用已有着悠久的历史,在现代电子工业中更有着广泛应用,特别是随着新材料和新工艺的出现,微电子器件向大规模集成化方向发展等都对焊料及焊点连接性能提出了更高的要求^[1]。同时,人们环境保护意识逐渐提高,铅的毒性越来越受人们关注,所以,无毒、高性能和经济可行的无铅焊料成为了当今研究和发展的方向。在无铅焊料的研究中,美国 NCMS (National Center for Manufacturing Sciences) 从 79 种可能的无铅焊料中筛选出 Sn-3.5Ag、Sn-58Bi、Sn-3Ag-2Bi、Sn-3.5Ag-0.5Cu-1Zn、Sn-2.5Ag-0.8Cu-0.5Sb、Sn-2.8Ag-20In 和 Sn-3.4Ag-4.8Bi 等 7 种合金成分,并建立了相关数据库^[2,3]。日本起步虽晚,但投入巨大,JEIDA (Japanese Electronic Industries Development Association) 和 JWES (The Japan Welding Engineering Society) 进行了“无铅焊料标准化研究与发展”项目的研究,其研究水平大大超过了美国和欧洲^[4,5]。在新型无铅焊料中,Sn-3.5Ag (Sn-3.5%Ag) 共晶焊料具有高强度、优良的抗蠕变和抗热疲劳性能,是最有希望替代 Pb-Sn 钎料的一种。

目前研究及使用较多的无铅钎料以 Sn-3.0Ag-0.5Cu 为主,但由于润湿性不够理想、熔化温度偏高等问题,主要应用于波峰焊场合。因此,对基础焊料 Sn-3.5Ag 的深入研究将有助于开发出新型低熔点、高性能的无铅焊料。

但是 Sn-3.5Ag 焊料的微观结构与传统 Sn-Pb 焊料

有所不同,Sn-3.5Ag 焊料基体中存在大量弥散分布的硬脆金属间化合物 Ag_3Sn 相,它的存在严重影响了焊接性能,并在压力环境下易导致焊点失效^[6,7]。

由于凝固速率的改变将会对焊料微观结构造成较大的改变,而焊料微观结构的改变将造成其力学及钎焊性能的改变,所以,研究凝固速率对焊料微观组织的影响具有重要的理论意义和应用价值。尽管在 Pb-Sn 焊料中已经研究过冷却速率对于焊料合金微观结构和力学性能的影响,但这些影响关系在无铅焊料中还不是很了解^[8,9]。

为了研究这一问题,选择冷却速度分别为近平衡凝固的空冷、冷却速度为 10^3 K/s 的水冷铜模浇铸和冷却速度为 10^6 K/s 的急冷单棍法生产 Sn-3.5Ag 共晶合金。运用扫描电子显微镜观察不同凝固速率下微观组织的形貌特征,得出了凝固速率与微观组织间的关系,探讨了微观组织的形成机理。通过维氏硬度测试和抗拉强度测试,得出了凝固速率对维氏硬度和抗拉强度的影响规律。

1 实验

实验用 Sn-3.5Ag 焊料合金由纯度 99.99% 的纯锡锭和纯银锭熔炼配置而成,所配合金成分比为共晶 (96.5%Sn: 3.5%Ag)。整个熔炼过程在真空熔炼炉中氩气保护下进行,为确保样品成分均匀,需将合金反复翻转重熔 3 次,最后通过真空浇铸得到直径为 5 mm 的空冷石墨模锭子和冷速为 10^3 K/s 的水冷模锭子。

收稿日期: 2014-04-19

基金项目: 云南省重点基金 (2011FA026); 云南省创新团队 (2012HC027); 云南省科技合作专项 (2012IB002)

作者简介: 溥存继,男,1988 年生,硕士,昆明贵金属研究所,稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室,云南 昆明 650106, E-mail: 526294099@qq.com

急冷 Sn-3.5Ag 焊料合金是采用急冷单棍法, 根据快速凝固原理, 采用将液态的 Sn-3.5Ag 焊料合金喷射到高速转动的滚轮表面上, 使得熔体与滚轮表面接触的薄层被快速凝固而形成连续的焊料箔带。喷铸急冷 Sn-3.5Ag 焊料合金的主要工艺参数如下: 喷铸氩气压力 3 MPa; 熔融母合金温度 350~400 °C; 滚轮转速 2000 r/min。实验制得冷速为 10⁶ K/s 的急冷样品, 样品表面光滑。

为了比较不同冷却速率下样品的微观组织, 采用标准金相制备法对 3 个样品进行金相分析, 所用腐蚀剂为 5vol% HNO₃ 和 95vol% C₂H₅OH 混合溶液, 腐蚀时间约为 1.5 min。然后采用 OLYMPUS BX51M 型金相显微镜对样品进行观察。为了确定焊料合金中相的组成, 采用 TTR III 型转靶多功能 X 射线衍射仪对 Sn-3.5Ag 合金相进行鉴定, 为进一步确定相的分布, 用环境扫描电子显微镜及所配能谱仪进行能谱分析。

采用 MH-6 型硬度仪对样品进行维氏硬度测量, 测定方法和条件按标准 GB/T4340.1-1999《金属维氏硬度试验方法标准》进行, 测量载荷为 20 N, 每个样品测 10 次, 并将其算数平均值作为最终结果。

将 Sn-3.5Ag 毛坯焊料加工成长度为 15 cm, 直径为 0.3 cm 和标距长度为 6 cm 的样品进行拉伸试验, 拉伸应变速率为 5 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 Sn-3.5Ag 合金的微观组织构成

图 1 是 Sn-3.5Ag 合金在不同冷却速度下凝固后的金相组织。从图中可以看到, 合金的组织均呈现出白色枝晶结构和周围灰色共晶部分, 不同冷速下组织结构差异显著。为了确定其组织成分, 对其进行 X 射线衍射分析及能谱分析, 对照图 2 中合金的 X 射线衍射谱和表 1 的能谱分析结果, 可以确定白色枝晶区域为初生 β-Sn 相, 而周围灰色区域则是由金属间化合物 Ag₃Sn 相和 β-Sn 相构成的致密共晶体。图 1a 是样品在冷速为 10¹ K/s 时的组织形貌, 样品形成粗大的初生 β-Sn 相。从图 1b 可以看出, 在冷却速率达到了 10³ K/s 时, 样品生成较均匀且细密的组织, 初生 β-Sn 相均匀分布于样品表面。图 1c 是用急冷单棍法生产的薄带, 其冷却速率达到了 10⁶ K/s, 从图中看出样品形成了更细密组织, 初生 β-Sn 相更为细小。

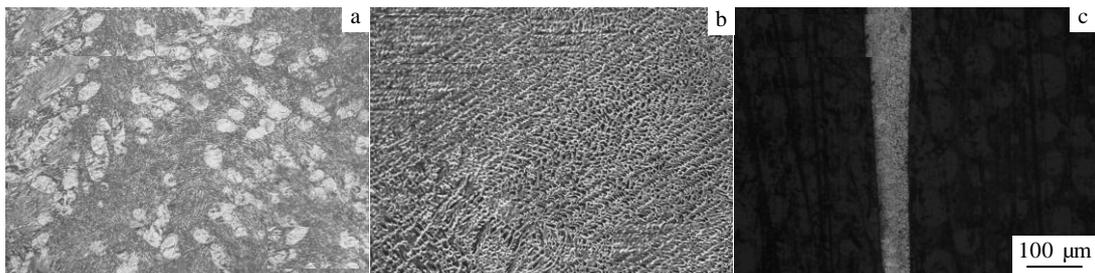


图 1 Sn-3.5Ag 合金在不同冷却速度下凝固后的微观组织照片

Fig.1 Optical images of Sn-3.5Ag alloy solidified at different cooling rates: (a) 10¹ K/s, (b) 10³ K/s, and (c) 10⁶ K/s

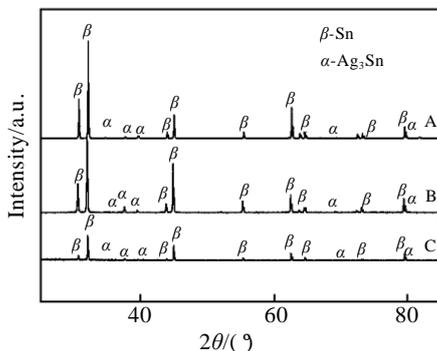


图 2 不同冷却速度下凝固 Sn-3.5Ag 合金的 XRD 图谱

Fig.2 X-ray diffraction patterns of the Sn-3.5Ag alloy solidified at different cooling rates (A-the cooling rate is 10¹ K/s, B-the cooling rate is 10³ K/s, and C-the cooling rate is 10⁶ K/s)

表 1 水冷 Sn-3.5Ag 合金中不同区域的能谱分析结果

Table 1 EDS analysis of water-cooled Sn-3.5Ag alloy (at%)

Zone	Ag	Sn
White dendrite	0.0	100.0
Gray area	12.2	87.8

崔忠圻等人^[10,11]的研究结果(图 3)表明, 合金在共晶温度 T_e 时发生共晶反应, 共晶成分点为 o 点, 凝固过程为: L→Ag₃Sn(IMCs)+β-Sn, 生成了均匀层片状共晶组织。但在非平衡凝固条件下, 伪共晶区域却偏向于界面光滑且晶体结构复杂的 Ag₃Sn 相区域, 即实际亚稳共晶反应点为 c 点, 其凝固过程演变为: L→初生 β-Sn 相+Ag₃Sn(IMCs)+β-Sn 相。在本实验中 3 种不同的冷却速度下的 Sn-3.5Ag 合金凝固均为非平衡凝固, 因此, 其微观组织形貌均为典型的过共晶组织结构。造

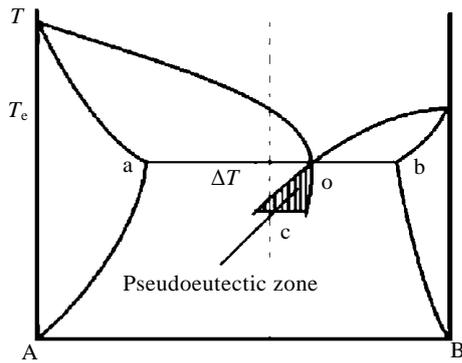


图 3 Sn-Ag 亚稳共晶反应示意图

Fig.3 Reaction diagram of Sn-Ag metastable eutectic (A-Ag₃Sn, B-β-Sn, T_e-eutectic temperature)

成这一现象的原因是由于该合金中不同相的生长速度与过冷度的关系相差很大, Ag₃Sn 相需要很小的过冷度就能形核生长, 其生长速度随过冷度的增大而快速下降, β-Sn 相却需要很大的过冷度才能形核, 但其生长速度很快。所以, 焊料合金在非平衡凝固条件下, 当合金产生较大动力学过冷时, Ag₃Sn 相的生长受到了抑制, 而 β-Sn 晶粒却较易形核且快速生长, 最后形成了块状结构的初生 β-Sn 枝晶。为了精确测量冷却速度对 β-Sn 相产生及细化的影响, 采用截线法^[12]对 β-Sn 晶粒尺寸进行定量金相测量, 并利用光学显微镜中的网格对 β-Sn 晶粒的面积进行定量金相分析, 每个样品测 10 次, 取算术平均值做最后结果 (如表 2), 表 3 为不同冷却速率下 Sn-3.5Ag 合金中初生 β-Sn 枝晶的平均晶粒尺寸及维氏硬度。从表 2 和表 3 中可以看出, 随着冷却速率的提高, 3 个样品组织中初生 β-Sn 相晶粒尺寸逐渐减小, 但初生 β-Sn 枝晶所占的体积分数逐步提高。

2.2 冷却速率对 Sn-3.5Ag 合金维氏硬度的影响

表 3 中列出了样品维氏硬度与冷却速率的关系。从表中可以发现, 合金维氏硬度也随凝固速度的增大而提高。综合表 3 中所有数据可知, 随冷却速率的提高, β-Sn 晶粒尺寸逐渐变小, Ag₃Sn 相弥散分布更均匀, 维氏硬度也有所增加^[13]。可以使用 Hall-Petch 关系式来解释初生 β-Sn 枝晶的尺寸与维氏硬度 HV 的关系, 其关系式为:

$$HV = H_{v,0} + K / \sqrt{d} \tag{1}$$

式中, H_{v,0} 和 K 是与材料有关的常数。

将上述表 3 中合金维氏硬度与 β-Sn 平均晶粒尺寸 d 的平方根倒数对应的点表示于图 4 中, 对其进行线性回归分析得到:

$$HV = 10.73 + 2.23 \times 10^{-2} / \sqrt{d} \tag{2}$$

表 2 不同冷却速率下 Sn-3.5Ag 合金的初生 β-Sn 枝晶的体积分数

Table 2 Volume fractions of primary β-Sn dendrites in Sn-3.5Ag alloy solidified at different cooling rates

Cooling rate/K s ⁻¹	Volume fraction of primary β-Sn dendrite/%
10 ¹ (air cold)	27.7
10 ³ (water cold)	34.4
10 ⁶ (rush cold)	56.8

表 3 不同冷却速率下 Sn-3.5Ag 合金中初生 β-Sn 枝晶的平均晶粒尺寸及维氏硬度

Table 3 Average grain sizes of primary β-Sn crystal and the Vicker's hardness of Sn-3.5Ag alloys solidified at different cooling rates

Cooling rate/K s ⁻¹	10 ¹	10 ³	10 ⁶
Average grain size/μm	28	12	3
Vickers hardness, HV/× 10 MPa	14.23 ± 0.31	18.15 ± 0.28	23.38 ± 0.26

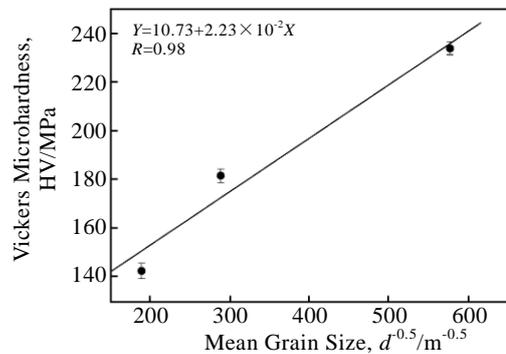


图 4 β-Sn 相平均晶粒尺寸的平方根倒数与维氏硬度的关系
Fig.4 Variation of the Vickers micro-hardness with the reciprocal square root of β-Sn mean grain size (R-correlation coefficient, Y-linear regression equation)

本线性回归分析的相关系数高于 0.98, 很好的验证了实验数据与 Hall-Petch 关系式相吻合, 并得到该合金的相关常数 H_{v,0}=10.43 和 K=2.77 × 10⁻²。

2.3 冷却速率对 Sn-3.5Ag 合金力学性能的影响。

表 4 与图 5 分别为 Sn-3.5Ag 合金的力学数据与冷却速率对 Sn-3.5Ag 合金的应力-应变行为的影响。结合表 4 的拉伸测试结果和图 5 的应力-应变曲线, 得出凝固速率对合金力学性能有着显著的影响。随着凝固速率的增加, 合金屈服强度和加工硬化率有所增加, 极限拉应力也随冷却速率的增加有了大幅的增加。由图 5 还可看出, 增加 Sn-3.5Ag 合金凝固速率, 可使相同应变下造成样品的损坏减少。Yang 等人^[14]的研究表明, 随着焊料合金冷却速率的增加, 拉伸强度和屈服强度都增加了, 而屈服强度的增加可以使用组织细化增强来解释。

表 4 Sn-3.5Ag 合金的力学数据

Table 4 Tensile data for Sn-3.5Ag alloy (σ_y -yield strength, σ_{uts} -Ultimate tensile stress, ϵ_r - strain)

Cooling rate /K s ⁻¹	σ_y /MPa	σ_{uts} /MPa	ϵ_r /%
10 ¹ (air cold)	32±0.4	37±0.1	21.57
10 ³ (water cold)	40±0.4	44±0.1	22.32
10 ⁶ (rush cold)	45±0.2	51±0.2	26.52

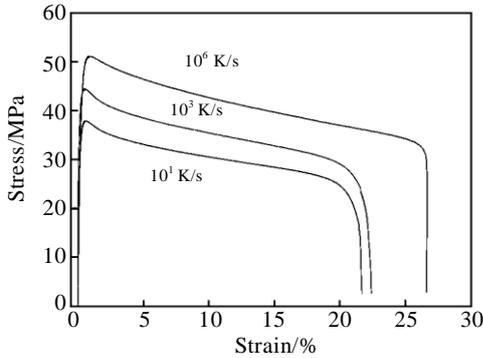


图 5 冷却速率对 Sn-3.5Ag 合金的应力-应变行为的影响
Fig.5 Effect of cooling rate on the tensile stress-strain behavior of Sn-3.5Ag alloy

有研究表明, 在铁合金和铝合金中, 屈服强度与二次枝晶臂的大小有着相反的关系。当一个枝晶臂间距减小时, 将产生更多的晶界阻碍位错运动, 也可用 Hall-Petch 关系式来描述晶粒尺寸强化机理^[15-17]。在本实验研究中, 在最高冷却速率 10⁶ K/s 下产生了最高的加工硬化率, 推测可能是由于组织中细密且弥散分布的 Ag₃Sn 比纯 Sn 更能增强合金的抗位错运动能力, 随着冷却速率的降低, 合金组织形成粗大, 阻碍位错运动的晶界数量减少, 导致了抗位错运动能力的下降。这就解释了屈服强度和加工硬化率随着凝固速率的增加而增加这一现象。对于样品极限拉应力随冷却速率增加有大幅度增加, 推测为该焊料合金变形时, 几乎全是塑性变形, 在变形过程中, 基体内部晶粒细化导致产生更高的位错密度和层错能。当接近极限抗拉强度时, 材料塑性变形非常大, 且主要为位错滑移和变形孪晶承担了主要的塑性变形, 所以此阶段对于具有超细晶均匀组织的材料将会有更大的抗拉强度。

图 6 为不同冷却速率下 Sn-3.5Ag 合金的断口形貌。从图 6 中样品的拉伸断口表面形貌可以看出其变形机制。当试样受到拉伸时将产生颈缩, 在塑性变形—断裂的过程中, 颈缩处材料的内部晶界处由于有夹杂物、显微疏松或微裂纹等缺陷存在, 从而将导致产生显微空穴。起初空穴较少且相互隔绝, 随着塑性变形程度的加大, 空穴不断增长聚集且相互连通, 最终造成断裂,

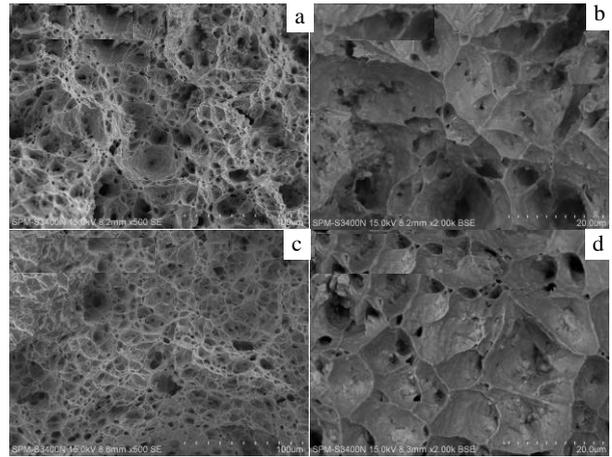


图 6 不同冷却速率下 Sn-3.5Ag 合金的断口形貌
Fig.6 Fracture surfaces of Sn-3.5Ag alloy at different cooling rates: (a) 10¹ K/s, SE x500; (b) 10¹ K/s, BSE x2000; (c) 10³ K/s, SE x500; (d) 10³ K/s, BSE x2000

断口也形成了许多大而深得韧窝。

图 6a 和图 6b 中空冷样品的断裂形貌呈现出了韧窝形状不规则且深浅不一, 经分析为韧窝与少量解离的混合断裂^[18]。空冷样品组织由基体 β -Sn 相和金属间化合物 Ag₃Sn 相组成, 基体 β -Sn 相塑性很好, 而针状 Ag₃Sn 相对于 β -Sn 基体而言, 其塑性差、脆性较大且强度和硬度较高。当材料发生断裂时, 针状金属间化合物 Ag₃Sn 相在三向应力的作用下将沿某一解理晶面发生穿晶断裂。

图 6c 和图 6d 中水冷样品的断口表面出了规则的韧窝和显著的模腔增长, 经分析为韧窝断裂。其形成机理是, 当水冷样品在主裂纹形成前, 大量纤维空穴沿成核部位聚集, 随后通过拉伸力的作用, 这些区域将会连起来而发生断裂。这主要是由于样品在快速冷却凝固时, 获得了更细小的微观组织且强化相 Ag₃Sn 粒子弥散分布更均匀, 从而导致了材料强度和塑性同时提高, 所以其断裂面与高韧性材料断裂面相似。

3 结 论

1) Sn-3.5Ag 合金在非平衡凝固条件下, 受动力学过冷的影响, 实际凝固过程为亚稳伪共晶反应过程, 组织生成初生 β -Sn 枝晶和周围由 β -Sn 相与 Ag₃Sn 相所构成的细密共晶组织。

2) 提高冷却速率将会降低初生 β -Sn 枝晶臂的大小和间距。随冷却速率的加快, 样品中 Ag₃Sn 相将从粗针状向细小的球状发展, 且分布更均匀。

3) 随冷却速度的提高, Sn-3.5Ag 合金硬度逐渐增

加。这是由于合金中硬而脆的 Ag_3Sn 相随凝固速度的提高, 弥散强化效果更显著。

4) 加快冷却速率将会导致 Sn-3.5Ag 合金屈服强度和加工硬化率的增加。是由于样品晶粒细化, 将产生更多的晶界阻碍位错运动引起的, 其强化机理符合经典 Hall-Petch 关系式。

参考文献 Reference

- [1] Zhang Shuguang(张曙光), He Lijun(何礼君), Zhang Shaoming(张少明) *et al. Materials Review(材料导报)*[J], 2004, 18(6): 72
- [2] Yu S P, Lin H J, Hon M H *et al. J Mater Sci Mater Electron*[J], 2000, 11: 461
- [3] Islam R A, Chan Y C, Jillek W *et al. Microelectron J*[J], 2006, 37(8): 705
- [4] Katsuaki Sugauma(克明菅沼). *ESPEC Technology Report (ESPEC 技术报告)*[C]. Japan: ESPEC, 2003
- [5] Song J M, Lin J J, Huang C F *et al. Mater Sci Eng A Struct Mater*[J], 2007, 466(1-2): 9
- [6] Mineo N, Masao S, Yutaka T. *J Fatigue*[J], 2008, 30(10-11): 1729
- [7] Chen Wenxue(陈文学), Xue Songbai(薛松柏), Wang Hui(王慧) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2010, 39(10): 1702
- [8] Yang Lei(杨磊), Jie Xiaohua(揭晓华), Guo Li(郭黎). *Electronic Components and Materials(电子元件与材料)*[J], 2010, 29(8): 66
- [9] Gao F, Takemoto T. *Mater Lett*[J], 2006, 60: 2315
- [10] Cui Zhongqi(崔忠圻). *Metal Science and Heat Treatment(金属学与热处理)*[M]. Beijing: China Machine Press, 1989
- [11] Yu Yongning(余永宁). *Principles of Metal(金属学原理)*[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000
- [12] Kang Ji(康继). *Heavy Casting and Forging(大型铸锻件)*[J], 2012, 1(1): 41
- [13] Yang Xuexia(杨雪霞), Xiao Gesheng(肖革胜), Yuan Guozheng(袁国政) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2013, 42(2): 316
- [14] Yang W, Felton L E, Messler R W *et al. Electron Mater*[J], 1995, 24: 1465
- [15] Seah K H W, Hemanth J, Sharma S C. *J Mater Sci*[J], 1998, 33(1): 23
- [16] Wang Q G, Caceres C H. *Mater Sci Eng A*[J], 1998, 241(1-2): 72
- [17] Osorio W R, Garcia A. *Mater Sci Eng A*[J], 2002, 325(1): 103
- [18] Bi Wenzhen(毕文珍), Lin Fei(林飞), Ju Guokui(鞠国魁) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2012, 41(2): 745

Effects of Cooling Rate on Microstructure and Mechanical Behavior of Sn-3.5Ag Alloy

Pu Cunji^{1,2}, Xie Ming^{1,2}, Du Wenjia^{1,2}, Zhang Jiming^{1,2}, Yang Yunfeng^{1,2}, Wang Saibei^{1,2}, Zhang Liguang^{1,2}

(1. Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The microstructure, micro-hardness and tensile behavior of bulk Sn-3.5Ag alloy were studied as a function of cooling rate. Sn-3.5Ag alloy samples with the controlled cooling rates of 10^1 , 10^3 and 10^6 K/S of were obtained by cooling specimens in different media: air, water and rush cold. The microscopic analysis and mechanical properties test were conducted. Results show that the cooling rate has a significant effect on the secondary dendrite size and distribution of β -Sn phase. The β -Sn grain average size and the secondary dendrite arm space are gradually reduced with the increase of cooling rate, Ag_3Sn grain also become smaller, and distribute more uniformly. Besides, the micro-hardness and tensile properties with increasing cooling rate improve. Finally, it is concluded that the microstructure and the distribution of Ag_3Sn grains influence obviously the mechanical properties, and Ag_3Sn grains play a dispersion strengthened role in the alloy.

Key words: rapid cooling; Sn-3.5Ag alloy; microstructure; mechanical properties

Corresponding author: Xie Ming, Ph. D., Professor, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, P. R. China, Tel: 0086-871-68328841, E-mail: 605435665@qq.com