浇注温度对 Sn58Bi 合金显微组织与性能的影响

张宇杰,林钦耀,宁江天,李志豪

(广州汉源新材料股份有限公司,广东广州 510663)

摘要:研究了浇注温度对无铅焊料低温合金Sn58Bi的显微组织、熔化特性、硬度与抗拉强度的影响,并分析其断口形貌特征。结果表明,不同浇注温度得到的合金显微组织有很大差别。浇注温度在(165±5)℃时,合金组织主要是细小纯Bi相、Sn/Bi 共晶相与呈点状分布的富Sn相,细小纯Bi相周围的共晶相相对其他位置的更加粗大,整个组织偏析严重;浇注温度在(255±5)℃时,合金组织中纯Bi相大量减少,富Sn相呈枝晶状分布,组织整体比较细小;当浇注温度提高至(305±5)℃时,纯Bi相基本消失,只有树枝晶富Sn相与Sn/Bi 共晶相。随着浇注温度的提高,Sn58Bi合金的熔化特性基本没有变化,但是合金的硬度逐渐变小,抗拉强度先上升后下降,断后伸长率先下降后上升,断口呈比较典型的解理脆断特征。 关键词:无铅焊料;Sn58Bi合金;浇注温度;显微组织;性能

低温无铅焊料体系中有一种是锡铋系焊料,熔点低,润湿性良好,成本低廉, 并且焊点力学性能较为优良^[1-2]。Sn58Bi共晶焊料的熔点仅为139 ℃,在低温电子组 装与高低温分步组装中的应用越来越广泛^[3-4],但Sn58Bi共晶合金脆性大,加工性能 较差,应用受到较大限制^[5]。因此寻求比较合适的浇注温度改善其铸态组织,以方便 后继加工,对实际生产应用具有重大的意义。本文研究了不同的浇注温度对Sn58Bi 合金微观组织、熔化特性、硬度与抗拉强度的影响,并分析其断口形貌特征。

1 试验材料及方法

试验合金采用纯锡(99.99 wt%)和纯铋(99.99 wt%)熔配而成,合金成分配比 w(Sn):w(Bi)=42:58,总质量5 kg。使用电阻炉在常规大气环境中熔炼,坩埚材质为石墨黏土。熔炼时使用木炭作为表面覆盖剂,合金完全熔化后搅拌10 min,再保温20 mins浇注。根据锡铋二元合金相图,采用三个浇注温度进行试验,分别为: $(305±5) <math>\mathbb{C}$ 、(255±5) \mathbb{C} 、(165±5) \mathbb{C} 。使用热电偶测量金属液温度,达到 温度工艺范围则浇注,每个温度段浇注两根棒料,分别编号为1、2。

浇注模具剖面示意图如图1,模具壁厚8 mm,外加2 mm厚度的循环水冷套,材 质为45号钢。圆柱形棒料直径为24 mm,高度为(185±5) mm。





作者简介: 张 宇 杰(1995-), 男, 助 理 工 程 师, 学 士, 主 要从 事 电子 材 料 产 品 研 发 和 工 艺 研 究。电 话: 18813293408, E-mail: 1191084520@qq.com

中图分类号:TG146.1⁺4 文献标识码:A 文章编号:1001-4977(2021) 10-1211-06

收稿日期: 2021-03-10 收到初稿, 2021-04-23 收到修订稿。 1212 **括造** FOUNDRY 试验研究

取编号为1的不同浇注温度的棒料,距离其底端与顶端1 cm处各切一块样品,取样测试熔化特性,余料制作金相试样,测量硬度值,在光学显微镜下观察合金组织。把棒料加工成直径10 mm的标准拉伸试样,测试各样品的力学性能。

2 试验结果与分析

2.1 显微组织

图2为Sn58Bi合金在不同浇注温度下,底端与顶端 的金相组织。 从图2a可以看出,浇注温度在(165±5)℃时, Sn58Bi合金棒料底端含有大量呈亮色的细小纯Bi相与 呈黑色点状分布的富Sn相,尺寸在9~22 μ m之间, 而亮色与黑色相互间隔的为Sn/Bi共晶相^[6],呈网状 分布,细小纯Bi相周围的共晶相相对其他位置的共晶 相更加粗大,整个组织偏析较为严重^[7];浇注温度在 (255±5)℃时,如图2b,纯Bi相大量减少,富Sn相 呈枝晶状分布,组织整体比较细小;当浇注温度提高 至(305±5)℃时,如图2c,纯Bi相基本消失,只有树 枝晶富Sn相与枝晶间的Sn/Bi共晶相。



图2 Sn58Bi合金不同浇注温度棒料底端与顶端的金相组织

Fig. 2 Metallographic structures of the bottom and the top of test bars of Sn58Bi alloy at different pouring temperatures

低温浇注可增大金属液体的过冷度,形成大量的 晶核,由于晶核间的相互抑制长大,使得铸态组织呈细 小的非枝晶组织^[8]。(165±5)℃的浇注温度比较接近 于Sn58Bi合金的共晶点139℃,过冷度较大,其临界晶 核半径小,尤其是形核率的增大造成晶核间的相互抑 制作用增强,使得纯Bi相比较细小,而黑色的富Sn相 呈球形长大。随着浇注温度的提高,金属液凝固时间 延长,先析出的初生组织有较长的时间长大,故生成 的富Sn相为树枝晶,同时纯Bi相的偏析也越来越小。

Sn58Bi合金棒料的顶端组织与底端组织大致相同,如图2d-f,只是组织更加粗大不均匀。

2.2 熔化特性

图3为Sn58Bi合金不同浇注温度棒料(编号为1)的DSC曲线,每个测试样品的质量为(25±5)mg。从

图中可以看出,三条DSC曲线差异不大,熔程基本重合,合金熔化的起始点都在140℃左右,可见组织的偏析对材料熔化特性的影响并不明显。



图3 不同浇注温度Sn58Bi合金的DSC曲线 Fig. 3 DSC curves of Sn58Bi alloy at different pouring temperatures

2.3 硬度

表1为不同浇注温度下Sn58Bi合金棒料(编号为 1)的维氏硬度值,同一个金相抛光面测量三个值。

从表1中数据可以看出,随着浇注温度提高,合金 的硬度值随之下降¹⁹。(165±5)℃浇注条件下合金的 维氏硬度最高,均值为21.06 HV,相比之下,浇注温 度提高至(255±5)℃和(305±5)℃时,合金的维 氏硬度值分别下降了10.16%和16.19%。出现这种现象 的主要原因是纯Bi相硬度本身较高,当浇注温度提高 后,合金组织中纯Bi相大量减少,导致合金整体硬度 下降。

2.4 抗拉强度

为研究不同浇注温度下Sn58Bi合金力学性能的变 化规律,将三种浇注温度下的应力-应变曲线进行对比 分析^[10]。如图4所示,三种浇注温度下标准拉伸试样的 室温(25 ℃)抗拉强度曲线形状比较类似:在线弹性 变形阶段结束后,都未发生明显的屈服现象,接着经 历一段比较短的应变硬化,之后随着应变增加,应力 持续下降,曲线下降段随着浇注温度的提高而变短, 最后试样产生局部裂纹直至断裂。

不同浇注温度Sn58Bi合金的抗拉强度与断后伸 长率数据如图5所示。从图5可以看出,(165±5)℃ 浇注的试样抗拉强度均值最小,约56.32 MPa,但断 后伸长率均值最大,塑性最好,高达148.79%;当浇





表1 不同浇注温度Sn58Bi合金的维氏硬度值 Table 1 Vickers hardness values of Sn58Bi alloy at different pouring temperatures

		h /		
浇注温度/℃	测量值 (0.025 HV)			均值(0.025 HV)
165 ± 5	21.89	21.33	20.96	21.06
255 ± 5	18.83	18.66	19.26	18.92
305 ± 5	17.42	17.60	17.92	17.65

注温度提高至(255±5)℃时,试样的抗拉强度均值 增加了7.57 MPa至63.89 MPa,但断后伸长率均值则 急剧下降了100.59 %至48.20 %;随着浇注温度继续 提高至(305±5)℃时,试样的抗拉强度均值下降至 61.94 MPa,而断后伸长率均值则又提高至81.05 %。

总体来看,随着浇注温度的提高,Sn58Bi合金拉 伸试样的抗拉强度呈先上升后下降的趋势,而断后伸 长率则呈先下降后上升的趋势。

2.5 断口分析

Sn58Bi合金拉伸试样的断口形貌如图6所示。在 (165±5)℃浇注温度下,两个拉伸试样的断口都凹凸 不平,粗糙度大,如图6a、b,有很多弥散分布的深微 坑,是由纯Bi相撕裂拔出形成,合金断裂以解理断裂 为主,局部有韧窝出现,断口还有沿晶断裂的特征。 随着浇注温度提高至(255±5)℃,因纯Bi相颗粒数 量大量减少,弥散分布的深微坑也逐渐消失,断面形 貌的平坦区域变大,粗糙度下降,如图6c,拉伸断裂 主要是以解理断裂为主的脆性断裂,断裂面上可以观 察到冰糖状的断裂面和二次裂纹,表现出沿晶断裂特 征。图6d为其放大照片,呈现出细小而杂乱的解理小 刻面。当浇注温度提高至(305±5)℃时,如图6e、f, 断面仍以解理断裂为主,相比于(255±5)℃浇注温度 时的断口,其粗糙度整体有一定上升^[11-12]。

在拉伸试验过程中,三种不同温度浇注下的试样 都没有发生明显的塑性变形,宏观上主要表现均为脆 性断裂^[13]。

锯切编号为1的棒料的拉伸断口,将其纵剖,并制 成金相试样,其断口纵剖面显微形貌如图7所示。

从纵剖面上可明显看到,不同浇注温度的拉伸断口裂纹基本上是分布于Sn/Bi共晶界面^[14-15],各个相都



图5 不同浇注温度Sn58Bi合金的抗拉强度与断后伸长率 Fig. 5 Tensile strength and elongation of Sn58Bi alloy at different pouring temperatures

1214 **请诰** FOUNDRY 试验研究



图6 不同浇注温度Sn58Bi合金的拉伸断口形貌 Fig. 6 Tensile fracture morphology of Sn58Bi alloy at different pouring temperatures

沿着轴向被拉长,如图7a、c、d,组织滑动或拉扯而形 成褶皱不平的断裂面,部分区域甚至发生了破碎,说 明组织中已经发生了剧烈的变形。特别注意的是,在 (165±5)℃浇注温度条件下,脆性较大的细小纯Bi相原 始状态是块状,拉伸之后沿着轴向变成长条状,如图 7b,却没有与边界产生明显裂痕,说明纯Bi相的析出没 有对材料塑性产生较大的不利影响,但由于其组织中含 有更多的富Sn相,所以其断后伸长率反而增大。

3 结论

(1)Sn58Bi合金浇注温度在(165±5)℃时,组织 中含有呈网状分布的Sn/Bi 共晶相、大量细小的纯Bi相 与呈点状分布的富Sn相,纯Bi相与富Sn相尺寸在9~22 μm 之间,随着浇注温度的提高,纯Bi相逐渐减少,共晶相 增多,富Sn相呈树枝晶。

(2)不同浇注温度导致的Sn58Bi合金组织偏析, 对材料熔化特性的影响并不明显,合金熔化的起始点 都在140℃左右。由于浇注温度提高,纯Bi相逐渐减



图7 不同浇注温度Sn58Bi合金的拉伸断口纵剖面 Fig.7 Longitudinal section of tensile fracture of Sn58Bi alloy at different pouring temperatures

少,导致合金的硬度值随之下降。

(3)在160~310 ℃浇注温度范围内,随着浇注温 度的提高,Sn58Bi合金拉伸试样的抗拉强度呈现先上 升后下降的趋势,断后伸长率呈现先下降后上升的趋势,接近共晶点的浇注温度材料偏析最为严重但其塑 性最好,硬度也最大。

(4)三种不同浇注温度下的抗拉强度试样都没有 发生明显的塑性变形,断口宏观上主要表现为脆性断 裂,裂纹基本上分布于Sn/Bi共晶界面。

参考文献:

- PENG Y T, DENG K. Study on the mechanical properties of the novel SnBi/graphene nanocomposite by finite element simulation [J]. J Alloys Compd, 2015, 625: 44–51.
- [2] LI J, YUAN Z F, QIAO Z Y et al. Measurement and calculation of surface tension of molten Sn-Bi alloy [J]. J Colloid Interface Sci, 2006, 297 (1): 261–265.
- [3] 杨帆,张亮,孙磊,等. Sn-Bi系电子互连材料研究进展 [J]. 电子元件与材料,2016,35(6):1–7.
- [4] 黄明亮,任婧. 低温无铅钎料合金系研究进展 [J].电子元件与材料,2020,39(10):1-10.
- [5] 闫丽静,黄永强,纪海涛,等.改善Sn-Bi系无铅钎料力学性能的研究进展[J]. 电焊机,2020,50(2):41-44.
- [6] RAEDER C H, FELTON L E, KNORR D B et al. Microstructural evolution and mechanical properties of Sn-Bi based solders [J]. Electron Manuf Technol Symp, 1993 (5): 119–127.
- [7] HU Xiaowu, LI Yulong, LI Ke, et al. Effect of Bi segregation on the asymmetrical growth of Cu-Sn intermetallic compounds in Cu/Sn-58Bi/Cu sandwich solder joints during isothermal aging [J]. Journal of Electronic Materials, 2013, 42 (12).
- [8] 陈海燕,林振龙,揭晓华,等.冷却速度对Sn-Bi-X合金微观组织的影响[J].铸造技术,2014,35(1):1-4.
- [9] 付靖. 浇注温度对挤压铸造6016铝合金组织及力学性能的影响 [J]. 热加工工艺, 2020, 49(21): 57-59.
- [10] AKIRA Yamauchi, KENTA Ida, MASAHITO Fukuda, et al. Tensile properties of Sn-Bi lead-free solder alloys [J]. Solid State

1216 有造 FOUNDRY 试验研究

Phenomena, 2018, 273: 72-76.

- [11] El-DALY A A, IBRAHIEM A A. Influence of rotating magnetic field on solidification microstructure and tensile properties of Sn-Bi lead-free solders [J]. Microelectronics Reliability, 2012, 87: 131–134.
- [12] 刘瑞堂. 机械零件失效分析 [M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2003.
- [13] 宁江天. 低熔点锡铋合金无铅钎料脆性机理及韧化机制的研究 [J]. 焊接技术, 2019, 48(5): 80-84.
- [14] 陈旭. Sn-Bi基焊料组织与性能研究 [D].南京: 东南大学, 2017.
- [15] CHEN Xu, ZHOU Jian, XUE Feng, et al. Mechanical deformation behavior and mechanism of Sn-58Bi solder alloys under different temperatures and strain rates [J]. Materials Science & Engineering A, 2016, 662.

Effects of Pouring Temperature on Microstructure and Properties of Sn58Bi Alloy

ZHANG Yu-jie, LIN Qin-yao, NING Jang-tian, LI Zhi-hao

(Guangzhou Solderwell Advanced Materials Co., Ltd., Guangzhou 510663, Guangdong, China)

Abstract:

This paper studies the effects of pouring temperature on the microstructure, melting characteristic, hardness and tensile strength of the lead-free solder cryogenic Sn58Bi alloy, and analyzes its fracture morphology. The results show that the microstructure of the alloy is quite different at different pouring temperatures. When the pouring temperature is (165 ± 5) °C , the structure is mainly composed of tiny pure Bi phase, Sn/Bi eutectic phases and scatteredly distributed Sn-rich phase, and the whole structure is seriously segregated. When the pouring temperature is (255 ± 5) °C , in the microstructure of the alloy, the pure Bi phase is greatly reduced, while the Sn-rich phase presents a dendritic distribution, and the whole structure becomes fine. When the pouring temperature is increased to (305 ± 5) °C , in the microstructure of the alloy, the pure Bi phase is basically disappeared, and only the dendritic Sn-rich phase and Sn/Bi eutectic phases are found. With the increase of pouring temperature, the melting characteristic of Sn58Bi alloy is almost unchanged, but the hardness is decreased gradually, the tensile strength is firstly increased and then decreased, and the elongation after fracture is firstly decreased and then increased. The fracture shows the typical cleavage brittle fracture characteristics.

Key words:

lead-free solder; Sn58Bi alloy; pouring temperature; microstructure; properties