

Sn-8Zn-3Bi-P 焊料的高温氧化行为及其对性能的影响

方伊莉, 周 健, 薛 烽, 孙扬善

(东南大学 江苏省先进金属材料高技术重点实验室, 南京 211189)

摘 要: 通过增重法研究了 250 °C 下微量合金元素 P 的添加对液态 Sn-8Zn-3Bi 焊料表面氧化行为的影响。试验借助扫描电镜(SEM)、俄歇电子能谱(AES)等分析方法探索磷的抗氧化机理。比较了氧化前后焊料的力学性能及铺展性能差异, 探讨合金元素 P 的加入对焊料其它性能的影响。结果表明, 磷的加入对 Sn-8Zn-3Bi 焊料的抗氧化性具有明显的改善作用。磷替代了锌优先被氧化, 在焊料表面形成了易于挥发的 P_4O_{10} 氧化膜。当合金中 P 元素含量为 0.2%(质量分数)时, 焊料的综合性能最佳。

关键词: Sn-8Zn-3Bi; 无铅焊料; 磷; 抗氧化性; 机理

中图分类号: TG425 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-360X(2008)08-0089-05



方伊莉

0 序 言

欧盟的 WEEE 及 RoHS 指令的颁布推动了世界电子材料领域的无铅化进程, 无铅焊料的研究也因此受到了广泛的关注^[1]。Sn-Zn 系合金经过多年的发展, 在保持已有的低熔点等优势的同时, 形成的 Sn-8Zn-3Bi 合金在润湿性等方面也得到了明显的改善和提高, 因此被认为是有潜力取代 Sn-Pb 焊料的无铅焊料合金系之一^[2,3]。然而, 由于含有活泼元素 Zn, Sn-8Zn-3Bi 焊料熔融状态下极易氧化^[4], 还不能完全满足波峰焊长时间加热条件下的性能要求。这就限制了 Sn-8Zn-3Bi 焊料的实际应用。因此, 要使 Sn-8Zn-3Bi 焊料能够投入使用, 其抗氧化性问题亟待解决。虽然氮气保护可以在一定程度上降低氧化渣的产生量, 但是它同时也带来飞溅和成本增加等一系列问题。因此, 解决焊料抗氧化性差的最佳办法是提高焊料本身的性能。

文献[5,6]报道了某些微量合金元素的添加可以有效地提高 Sn-Zn 二元焊料的抗氧化性。但这些有效的合金元素对 Sn-8Zn-3Bi 三元焊料的性能影响却没有深入的研究。文中主要通过增重法研究了合金元素 P 的添加对高温液态 Sn-8Zn-3Bi 焊料的抗氧化性影响, 并借助扫描电镜、俄歇电子能谱等分析手

段探讨了磷的抗氧化机理。在此基础上, 还对氧化前后焊料的力学性能和润湿性能进行了测试, 揭示了氧化行为对 Sn-8Zn-3Bi 三元焊料性能的影响。

1 试验方法

试验设计了 Sn-8Zn-3Bi 及 Sn-8Zn-3Bi-x (0.1, 0.2, 0.3, 0.5)P 五种合金。原料采用工业纯 Sn, Zn, Bi, P(纯度高于 99.9%, 质量分数)。磷是极易氧化的物质, 因此磷是以 Sn-P 中间合金的形式加入的。利用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP-AES)对中间合金及配制合金进行化学成分测定。配制合金时的加热温度为 500 °C。由于磷在这种高温条件下易于烧损, 因此须最后加入中间合金, 搅拌均匀后立即进行浇铸。试样编号及合金化学成分如表 1 所示。

表 1 试样编号及合金化学成分(质量分数, %)

Table 1 Designed chemical compositions of alloys

编号	Zn	Bi	P	Sn
Y1	8	3	—	余量
Y2	8	3	0.10	余量
Y3	8	3	0.20	余量
Y4	8	3	0.30	余量
Y5	8	3	0.50	余量

位面积的质量变化与时间的函数关系。为模拟波峰焊工艺条件下的锡炉温度, 试验温度设置为 250 °C。在此条件下, 焊料处于熔融状态, 表面原子易与氧发生反应而使焊料的质量产生变化。因此, 不同焊料质量变化的差异表征了焊料之间抗氧化性能的差异。抗氧化性测试试验是在 DHG-9035A 型电热恒温鼓风干燥箱中加热进行的, 氧化前后的质量变化由 FC204 型电子分析天平(灵敏度: 10^{-4} g)称量得到。

氧化后, 采用 FEI-Sirion 型扫描电镜(SEM)及 GENESIS-60S 能谱系统(EDX)对焊料表面的氧化层进行微观组织观察和微区成分分析。并结合 ANELVA AES-350 俄歇能谱分析(AES)探索合金元素 P 的抗氧化机理。AES 分析试验前, 试样先用丙酮进行超声波清洗。试验采用能量为 3.0 keV 的 Ar^+ 粒子束对焊料表面进行刻蚀。粒子束入射角为 30°, 刻蚀速率为 2 nm/min, 刻蚀时间为 50 min。

拉伸试验采用 CMT5105 电子万能试验机进行, 拉伸速率为 1.5 mm/min。润湿试验参照国家标准 GB11364-89 进行。试验温度为 240 °C, 保温时间为 60 s。

2 试验结果

2.1 氧化曲线

图 1 给出了 250 °C 和空气气氛下, Sn-8Zn-3Bi 及四种 Sn-8Zn-3Bi-P 合金的质量随加热时间的变化曲线。比较合金元素 P 添加前后合金的氧化曲线, 不难发现 Sn-8Zn-3Bi 氧化后质量增加, 而四种添加磷的合金均在加热过程中减重。四种加磷合金质量变化趋势大致相同, 即氧化初期减重都较为明显, 到了中后期, 曲线渐渐趋于平缓。磷的含量不同, 焊料的总减重量也不同, 减重量大小顺序为: Sn-8Zn-3Bi-0.2P < Sn-8Zn-3Bi-0.1P < Sn-8Zn-3Bi-0.5P < Sn-8Zn-3Bi-0.3P。

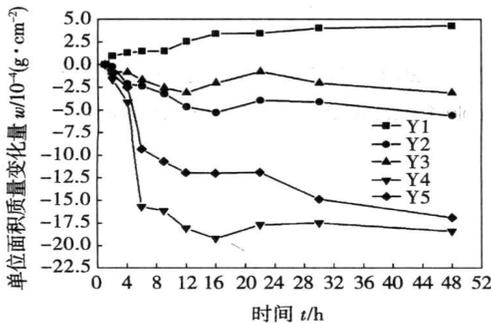
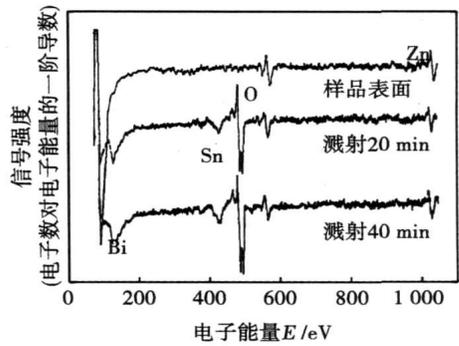


图 1 合金的氧化曲线(250 °C)

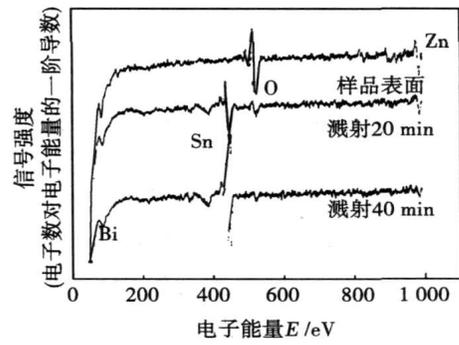
Fig 1 Oxidation curves of alloys (250 °C)

2.2 表面 AES 分析

对 Sn-8Zn-3Bi 及 Sn-8Zn-3Bi-0.3P 两种合金进行俄歇能谱分析, 结果如图 2 所示。由俄歇图谱可以看出, Sn-8Zn-3Bi 及 Sn-8Zn-3Bi-0.3P 两种合金的表面均是 ZnO。Sn-8Zn-3Bi-0.3P 合金在溅射 20 min 后(即距离表层约 40 nm 处), 锌峰很强, 氧峰减弱; 在溅射 40 min 后, 氧峰基本消失。而 Sn-8Zn-3Bi 合金在溅射 40 min 后, 氧峰仍然很明显。可见, Sn-8Zn-3Bi-0.3P 表面形成的氧化层厚度小于 Sn-8Zn-3Bi 表面的氧化层厚度。



(a) Sn-8Zn-3Bi



(b) Sn-8Zn-3Bi-0.3P

图 2 焊料氧化后表面的俄歇电子能谱

Fig 2 AES profiles of solder surfaces after oxidation

2.3 金相组织

由于氧化后部分元素与氧反应形成氧化物漂浮于焊料表面, 因此氧化后合金成分必然发生变化, 其组织和性能也随之变化。如图 3 所示, 氧化后 Sn-8Zn-3Bi 合金的组织(图 3b)与氧化前相比(图 3a), 富锌相的尺寸更加细小, 特别是尺寸较大的富锌相数量减少, 这可能是因为氧化过程中合金中的锌含量不断减少而引起的。由于磷的加入, Sn-8Zn-3Bi-0.2P 合金中出现了十分粗大的富锌相, 如图 3c 所示。在氧化后的焊料组织中没有发现这种粗大的富锌相(图 3d), 这可能是因为氧化过程中合金中的磷含量也不断减少而引起的。

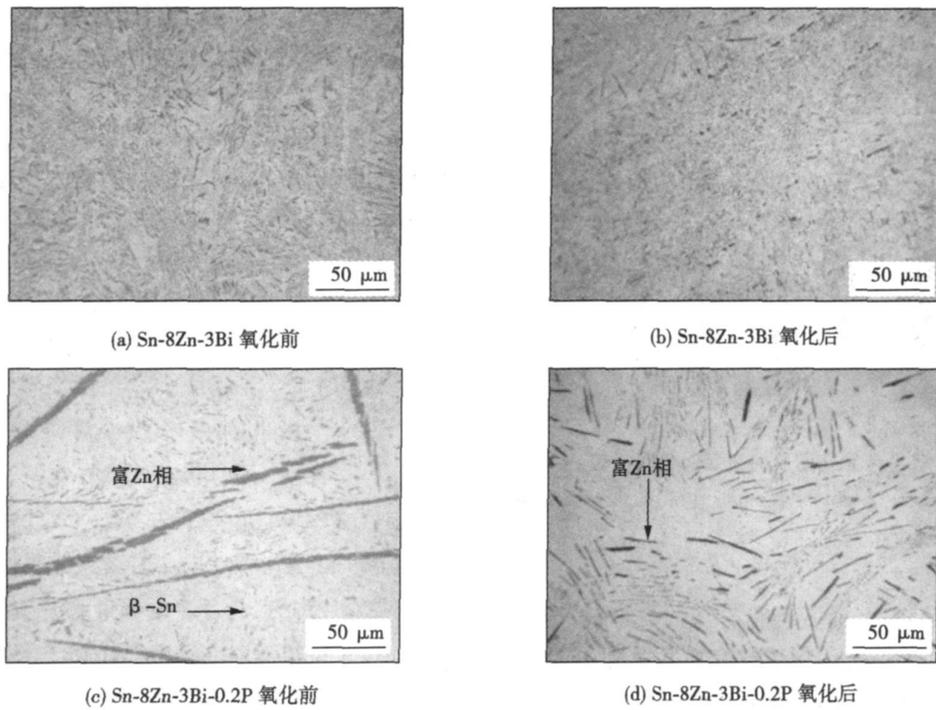


图 3 合金的金相组织
Fig. 3 OM micrographs of alloys

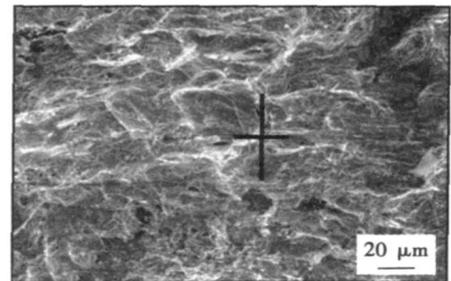
2.4 表面 SEM 分析

为了分析合金表面氧化物的成分和形貌, 对 Sn-8Zn-3Bi 和减重量最小的 Sn-8Zn-3Bi-0.2P 焊料进行了扫描电子显微分析, 如图 4 所示。从图中可以看出, 两种合金表面氧化层的形貌基本相同, 表面起伏不平。能谱分析结果(表 2)表明在形貌类似的区域上(标十字处), 含 P 焊料的表面氧含量较低, 同时 Zn 含量较高, 这种元素含量的变化可能是由于含磷焊料表面形成的 ZnO 较少所引起的。此外, Sn-8Zn-3Bi-0.2P 表面磷含量达到 4.43%, 远远高于合金中磷的平均成分, 这表明磷在焊料表面有富集作用。

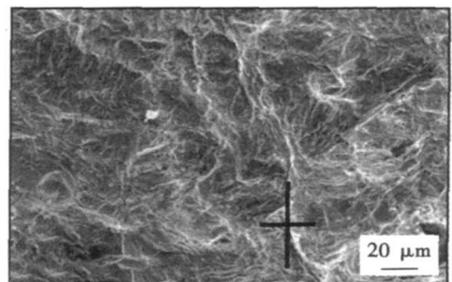
表 2 能谱分析结果(质量分数, %)

Table 2 EDX chemical composition analysis

元素	Sn-8Zn-3Bi	Sn-8Zn-3Bi-0.2P
OK	02.15	00.44
BiM	38.68	34.40
SnL	42.42	43.03
ZnK	16.75	17.69
PK	—	04.43



(a) Sn-8Zn-3Bi



(b) Sn-8Zn-3Bi-0.2P

图 4 焊料表面的 SEM 形貌(氧化 48 h 后)
Fig. 4 SEM photos of solder surfaces(after 48 hours' oxidation)

2.5 氧化前后焊料的力学性能及润湿性能

由于氧化前后显微组织的变化, 焊料的力学性能也发生了变化。图 5 显示了各合金焊料氧化前后断后伸长率的变化情况。从图中可以看出, Sn-8Zn-

3Bi 焊料氧化后的断后伸长率较氧化前有一定提高, 这可能与富锌相的细化有关。氧化前 Sn-8Zn-3Bi-P 焊料的断后伸长率较低; 而氧化 48 h 后, 几种加磷焊料的延伸率总体上有一定程度的提高, 这可

能与合金中粗大的富锌相减少有关。

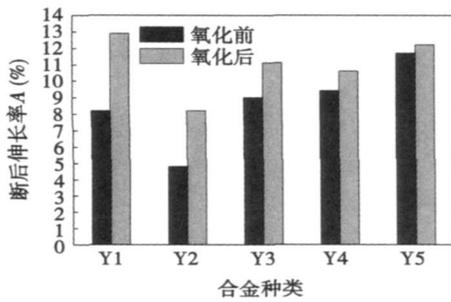


图 5 各合金氧化前后的断后伸长率比较

Fig. 5 Comparison of variant elongation of alloys before and after oxidation

对于焊料而言,能否与母材形成良好的润湿是获得可靠接头的关键。用于波峰焊的焊料在氧化后的润湿性是十分关键的。图 6 比较了 Sn-8Zn-3Bi 合金及各种 Sn-8Zn-3Bi-P 合金氧化前后的铺展面积。由图可见,当合金中不加入磷或加入的磷含量低于 0.5% 时,氧化后焊料的铺展面积会降低。然而,即使经过 48 h 氧化后,加磷的几种焊料润湿性仍然优于未经氧化的 Sn-8Zn-3Bi,说明即使经过长时间氧化烧损后,磷的添加对焊料的润湿性仍然有一定的改善作用。当磷含量较高(0.5%)时,氧化后焊料的润湿性反而较氧化前有所增加,这可能是由于合金中的 P 元素经氧化消耗后,成分下降至接近 Y3 合金(磷含量为 0.2%),此时润湿性更好。

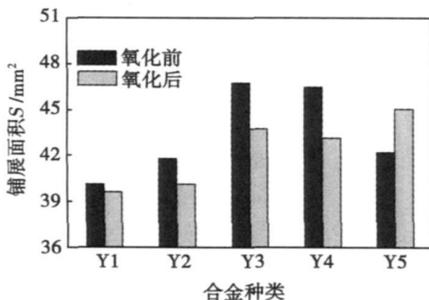


图 6 各合金氧化前后的铺展面积比较

Fig. 6 Comparison of variant spread areas of alloys before and after oxidation

3 讨 论

根据热力学原理,氧化物的标准生成自由能越小,表明氧化过程越容易进行^[7]。Zn, Sn, Bi 与 O 化合的能力为: $Zn > Sn > Bi$ 。可见 Sn-8Zn-3Bi 无铅焊

料的氧化首先应该是锌的氧化,焊料表面的氧化膜主要为 ZnO, 这层氧化膜较为疏松,不能有效阻挡金属基体与空气的进一步反应。

AES 分析表明含磷焊料的表面形成的氧化层厚度明显小于 Sn-8Zn-3Bi 焊料表面的氧化层厚度,这正是由于磷替代了锌的氧化所引起的。由于磷优先于锌被氧化,因此焊料表面形成了磷与氧结合的“阻挡层”,这一“阻挡层”并不是静态的,而是由 P_4O_6 的不断生成和不断挥发所组成。磷的氧化物主要有 P_2O_3 和 P_2O_5 :



P_4O_6 (P_2O_3) 是在有限供给空气下燃烧而成,沸点为 446 K。 P_4O_{10} (P_2O_5) 熔点为 693 K, 573 K 时升华。结合 250 °C 下合金的氧化减重趋势,推测 Sn-8Zn-3Bi-P 合金表面形成的氧化物主要为 P_4O_6 , 而生成的 P_4O_6 在加热过程中发生挥发导致焊料的减重。 P_4O_6 不断生成的同时也在不断挥发。在氧化初期, P_4O_6 的生成量小于挥发量,因此,焊料减重较为明显。而在氧化后期, P_4O_6 的生成量与挥发量大致相抵,处于一种动态平衡的状态,因此氧化曲线趋于平缓。正是由于焊料表面形成的氧化物大部分并不残留于焊料表面,这更有利于焊料在基底材料表面的润湿,因此磷的加入改善了焊料的润湿性。

根据氧化前后的组织比较和性能测试发现, Sn-8Zn-3Bi-P 焊料氧化前后组织和性能发生了明显变化,这些变化也来源于焊料中的成分变化。首先,磷的加入导致合金中粗大锌相的形成,而氧化后粗大的锌相消失,这说明了焊料中磷含量的减少。其次,少量磷的加入能提高焊料的铺展性(如 Y3, Y4),当氧化后润湿性又降低,也说明焊料中磷的作用效果减弱,合金中的 P 元素被氧化消耗。此外,SEM 分析表明含磷焊料表面氧化层氧含量较低,这是因为磷与氧结合形成了易挥发的氧化物,使得形成的氧化物不保留在焊料表面。

值得注意的是,含磷的 Sn-8Zn-3Bi 焊料不仅表面不易残留过多的氧化物,并且在长时间加热后,润湿性等性能得到了明显提高(相对于 Sn-8Zn-3Bi)。基于这些原因,有理由相信 Sn-8Zn-3Bi-P 焊料在波峰焊领域具有良好的应用前景。

4 结 论

(1) 磷的加入对 Sn-8Zn-3Bi 焊料的抗氧化性具

[下转第 96 页]

参考文献:

- [1] 张惠斌, 周振丰, 吴林, 等. 遥控弧焊机器人系统[J]. 焊接学报, 1995, 16(3): 153-157.
- [2] 周鲲, 邵华. 焊接机器人的示教轨迹优化[J]. 机械设计与制造, 2003(4): 46-47.
- [3] 吴威, 赵杰, 王晓东, 等. 焊接机器人在线示教[J]. 焊接学报, 1995, 16(1): 16-19.
- [4] 张爱红, 张秋菊. 基于虚拟现实技术的机器人示教方法[J]. 江南大学学报, 2003, 2(3): 258-261.
- [5] 李海超, 吴林, 高洪明, 等. 应用于遥控焊接的激光视觉传感辅助遥控示教[J]. 焊接学报, 2006, 27(5): 39-42.

[上接第 92 页]

有明显的改善作用。由于磷替代了锌被氧化, 而形成的 P_4O_6 易于挥发, 因此焊料表面形成的氧化层厚度更小, 更有利于焊料的润湿。

(2) 经过氧化后, 由于合金中磷含量减少, 组织中粗大的富锌相减少, 因此合金的断后伸长率提高。

(3) 当合金中 P 元素含量为 0.2% 时, 焊料的综合性能最好。经长时间氧化后, 焊料的润湿性仍然优于 Sn-8Zn-3Bi 焊料。这对于该焊料应用于波峰焊是十分有益的。

参考文献:

- [1] 史益平, 薛松柏, 王俭辛, 等. 稀土元素 Ce 对 Sn-Cu-Ni 无铅钎料铺展性能及焊点力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2007, 28(11): 73-78.
- [2] Suganuma K, Kim K S. Sn-Zn low temperature solder[J]. Journal of

- [6] Chul H I, Chul H M. Robust hybrid position/force control with adaptive scheme[J]. JSME International Journal, Series C: Mechanical Systems, Machine Elements and Manufacturing, 2004, 47(4): 1161-1165.
- [7] Renzo D, Alberto D M. Comparison of contact-force models for the simulation of collisions in DEM-based granular flow codes[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(3): 525-541.
- [8] 吴林, 孔宇. 焊接位置与焊丝方位定义的讨论及几何建模研究[J]. 机械工程学报, 1997, 33(5): 49-53.

作者简介: 刘立君, 男, 1968 年出生, 博士, 教授, 硕士生导师, 黑龙江省中小企业咨询专家委员会委员。主要从事焊接自动控制方面的科研和教学工作。发表论文 60 余篇。

Email: 888liulijun@163.com

- Materials Science, 2007, 18(1-3): 121-127.
- [3] Suganuma K. Current technology of low temperature lead-free soldering and JIEP project[C] // International Conference on Lead Free Electronics "Low Temperature Implementation of the RHS Directive", IPC/Solder tech, Brussels, 2003: 97-104.
- [4] Huang Chiawei, Lin Kwanglung. Morphology of intermetallic compounds formed between lead-free Sn-Zn based solders and Cu substrates[J]. Journal of Electronic Materials, 2006, 35(12): 2135-2141.
- [5] Sungil Cho, Jin Yu, Sung K. *et al.* The oxidation of lead-free Sn alloys by electrochemical reduction analysis[J]. Journal of the Minerals Metals & Materials Society, 2005(6): 50-52.
- [6] Xian Aiping, Gong Guoliang. Oxidation behavior of molten tin doped with phosphorus[J]. Journal of Electronic Materials, 2007, 36(12): 1669-1678.
- [7] 李铁藩. 金属高温氧化和热腐蚀[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

作者简介: 方伊莉, 女, 1985 年出生, 硕士研究生。主要从事无铅焊料的研究。

Email: Jethro@seu.edu.cn

p73—76

Abstract: Finite element method is used to analysis the soldered joint reliability of FCBGA, the unified viscoplastic Anand constitutive equation is employed to represent the viscoplastic deformation behavior of Sn63Pb37 alloy. The results shows that the stress concentrated on the top surface of the chip-edge FCBGA corner soldered joint and present cyclical changes with time, stress relaxation and accumulated enhancement trend of stress can be obvious acquired from the curve. Select three different ball size device for the study, it indicates that the ball size of $0.4\text{ mm} \times 0.28\text{ mm}$ has the maximal soldered joint stress, $0.46\text{ mm} \times 0.34\text{ mm}$ ball second, and $0.52\text{ mm} \times 0.4\text{ mm}$ ball minimum. Based on the analysis of plastic work accumulation can acquire the same trend. The trends is obtained by the consistent results with practical application of the device. At the same time provide a basis for the theoretical research of flip-chip devices.

Key words: FCBGA; finite element method; viscoplastic; stress concentration

Verification of ultrasonic residual stress evaluation method by laser hologram method

LU Hao, LIU Xuesong, YANG Janguo, FANG Hongyuan, ZHOU Guangtao, YAN Dejun (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001), p77—79

Abstract: Based on the acoustoelasticity, the residual stress can be measured by ultrasonic method. Experimental system to measure the residual stress by ultrasonic is established with L_r waves. The longitudinal stress of twin wire welded plate is measured by the system. The result of the ultrasonic method is verified by laser hologram interference hole-drilling method. The measurement processes of two methods are compared. The measurement process is not only nondestructive, but also real-time and quick. The system is portable and overcomes the shortcomings of the tradition methods.

Key words: ultrasonic; laser hologram; welding residual stress

Microstructures and mechanical properties of CGHAZ in 440 MPa ship hull steel

YANG Yinhui^{1,2}, YANG Caifu², SU Hang², ZHANG Yongquan², CHAI Feng², DAI Jianqing¹ (1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China), p80—84

Abstract: The results showed that the austenite grain size in low carbon high niobium (LCHN) alloy steel was smaller than that in high carbon low niobium steel (HCLN) by adopting welding heat physical simulation, and the low temperature impact toughness of LCHN steel was higher than that in the HCLN steel when $t_{8/5} \leq 40$ s. The microstructure of coarse grain heat affected zone (CGHAZ) in experimental steels were predominantly granular bainite, the shape of M-A island exhibited long lath morphology when $t_{8/5} \leq 40$ s and it shows massive morphology when $t_{8/5} > 40$ s. The size and the amount of granular bainite in LCHN steel were much lower than that in

HCLN steel. The precipitation equilibrium diagrams of two experimental steels were calculated by using Thermo-Calc software. The second phase particles mainly precipitated in the temperature higher than $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ and the mean size of particles larger than 120 nm in HCLN steel, but the second phase particles only precipitated in the temperature lower than $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ and the mean size of particles lower than 50 nm in LCHN. The fine second phase precipitation dispersed in LCHN steel inhibited the growth of prior austenite grain boundary and improved the low temperature impact toughness significantly.

Key words: coarse grain heat affected zone; grain size; granular bainite; the second phase particles

Content of Fe in TIG cladding copper alloy layer on surface of steel

LÜ Shixiong, SONG Jianling, YANG Shiqin (State Key Laboratory of Advanced Welding Production Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China), p85—88

Abstract: TIG cladding was carried out on the surface of 35CrMnSiA steel using HS201 welding wire. The content of Fe in the cladding layer and the microstructure of the interface between copper layer and base metal were analyzed. The evolution and development of the distribution and the shape of the Fe in the cladding layer was investigated systemically. The results show that with the increased welding current, the content of Fe is increased and the shape is transformed greatly. The shape of Fe is granular and treeing-like in the cladding layer with the welding current below 270A; the shape of Fe is changed strongly and the large spherical Fe particle appears in the cladding layer with the welding current surpassing 300 A. Under the effect of the arc force, the liquid Cu and Fe is mechanically mixed and the configuration of the solidified microstructure is the inclusion of Cu and Fe.

Key words: TIG cladding; 35CrMnSiA steel; copper welding wire; content of Fe

High temperature oxidation behavior of Sn-8Zn-3Bi-P and its effect on properties

FANG Yili, ZHOU Jian, XUE Feng, SUN Yangshan (Jiangsu Key Laboratory for Advanced Metallic Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China), p89—92, 96

Abstract: The effect of alloying P on oxidation behavior of the liquid Sn-8Zn-3Bi lead-free solder at $250\text{ }^\circ\text{C}$ was investigated by thermogravimetry experiment. The effect mechanism of P on the oxidation was discussed by scanning electronic microscopy (SEM) and auger electronic spectroscopy (AES) in experiments. Properties were compared between before after oxidation to explore the effect on solder's other properties. The results indicate that P can improve the oxidation resistance of Sn-8Zn-3Bi obviously. P was oxidized which is prior to Zn. A oxide film consisting of P_4O_6 which was tend to volatilize formed on the surface of the solder. The over-all properties of the solder is best with the addition of 0.2wt. %P.

Key words: Sn-8Zn-3Bi; lead-free solder; P; oxidation resistance; mechanism

Position identifying of curve welding seam in tele teaching based on force sensing

LIU Lijun^{1,2}, GAO Hongming³, WU Lin³ (1.