

Cu 和 Sb 元素添加对 Sn-Bi 共晶合金性能的影响

杨添淇, 赵修臣, 程荆卫, 谭成文, 于晓东, 刘影夏

(北京理工大学, 北京 100081)

摘要: 向 Sn-Bi 共晶合金中同时添加 Cu 和 Sb 元素设计额定温度为 142 °C 的易熔合金, 并对合金的熔点、相组成、准静态拉伸性能、焊接接头力学性能进行了研究。结果表明, Cu 与 Sb 元素的添加使合金的熔点上升, 但是合金的过冷度和熔化潜热下降。添加 Cu 和 Sb 元素后, 在合金基体内形成了块状的 SnSb 相和长条状的 Cu₆Sn₅、Cu₃Sn 相, 这些第二相强化了合金的抗拉强度, 但降低了合金的塑性。(Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金抗拉强度为 86.4 MPa, 塑性为 15.5%, 熔点为 141.8 °C, 其与覆铜板焊接接头的抗剪切强度较 Sn-Bi 共晶合金明显提高, 可达到 55.7 MPa。

关键词: 锡铋共晶; 易熔合金; 熔化性能; 力学性能; 显微组织

中图分类号: TG146.1⁺4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0621-06

控温易熔合金是指熔点低于 232 °C、熔程短并且具有一定钎焊能力的合金。这种新型材料由于具有导热系数高、熔化潜热大、熔点低、熔程小等优点, 所以广泛应用于许多领域, 例如电子产品、蒸汽火灾报警器等设备^[1-3]。易熔合金通常是由 Sn、Pb、Bi、Cd、In 等低熔点金属组成的多元合金, 但是由于环境保护的需要必须限制含 Pb、Cd 等有毒合金的使用^[4,5]。Sn-Bi 共晶以其低成本, 无毒的优势^[6,7]受到了广泛关注。

在消防和报警装置中易熔合金可作为热敏元件。常用的易熔合金型自动喷水头在不同环境温度下的额定温度有 74、98、142 °C^[8]。Sn-Bi 共晶的熔点是 139 °C, 可作为额定温度为 142 °C 的热敏元件。但是 Sn-Bi 共晶是由较软的 β -Sn 相和较脆的 Bi 相组成, 所以其变形特点是不同于其他一些只含有少量金属间化合物 (IMC) 的 Sn 基合金^[9]。 β -Sn 相和 Bi 相之间的塑性差异限制了 Sn-Bi 共晶的力学性能。

根据自动喷水头温感元件对熔点、抗拉强度以及焊接后抗剪切强度等方面要求, 通过向 Sn-Bi 共晶中添加合金元素是对合金性能进行改善的一种有效的措施。目前对 Sn-Bi 共晶合金的性能改善方式主要集中于添加单一元素如 Ag^[10]、Ni^[11]、Zn^[12]以及稀土元素^[13]等。对于多种元素添加后 Sn-Bi 共晶合金性能的研究相对较少。Sb 元素可以与 Sn 反应形成 IMC, 同时与 Bi 元素无限固溶, 所以可以提升 Sn-Bi 合金的抗拉强度^[13,14]; Cu 元素添加到 Sn-Bi 合金中可以同时提升 Sn-Bi 合金的抗拉强度和塑性^[15], 所以本实验通过向 Sn-Bi 共晶

合金中同时添加 Sb、Cu 2 种合金元素, 研究 Sb、Cu 微合金化元素添加对 Sn-Bi 共晶合金的相组成、熔点、准静态拉伸性能、焊接接头抗剪切性能的影响, 以期研制出符合自动喷水头温感元件使用需求的低熔点高强度合金。

1 实验

将 Sn 块 (纯度 99.96%)、Bi 块 (纯度 99.99%)、Cu 块 (纯度 99.997%)、Sb 块 (纯度 99.82%), 按照表 1 的化学成分使用分析天平称取。之后采用熔盐覆盖法在 750 °C 对合金进行熔炼 2 h。其中熔盐成分质量比为 1.3:1 的 KCl 和 LiCl。在熔炼过程中使用玻璃棒不断对液态金属进行搅拌。最后使用液氮对合金进行快速冷却。

称取 5~10 mg 的样品, 使用 STA7300 型差示扫描量热计测量合金的熔点 T_m 、熔化潜热 ΔH_f 和过冷度 ΔT 。升降温速率为 10 °C/min, 测量范围为 25~200 °C。

将样品加工成图 1 的形状, 使用 Instron 5966 万能

表 1 Sn-Bi 共晶系易熔合金化学成分

Table 1 Chemical composition of Sn-Bi eutectic system of fusible alloy ($\omega/\%$)

Alloy	Sn	Bi	Sb	Cu
Sn58Bi	42.00	58.00	0	0
(Sn58Bi)1Cu1Sb	41.16	56.84	1.00	1.00
(Sn58Bi)2Cu2Sb	40.32	55.68	2.00	2.00
(Sn58Bi)3Cu3Sb	39.48	54.52	3.00	3.00
(Sn58Bi)4Cu4Sb	38.64	53.36	4.00	4.00

收稿日期: 2020-02-29

基金项目: 国家自然科学基金 (51901022)

作者简介: 杨添淇, 男, 1995 年生, 硕士生, 北京理工大学材料学院, 北京 100081, E-mail: 470277627@qq.com

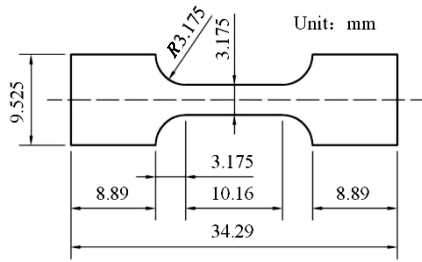


图 1 静态拉伸试验样品

Fig.1 Schematic diagram of specimen for tensile testing

试验机对合金在室温下进行准静态拉伸试验,测量合金的抗拉强度和塑性。拉伸过程中的应变率为 $1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 。

称取 5 mg 样品,将样品放在如图 2 所示的覆铜板上进行回流,回流温度为 170 °C。将回流好的焊点在 90 °C 下分别老化 120、240、480 h。利用 PTR-1000 焊点结合强度测试仪对老化后的焊点进行剪切强度测试,得到不同成分合金的焊点剪切强度。

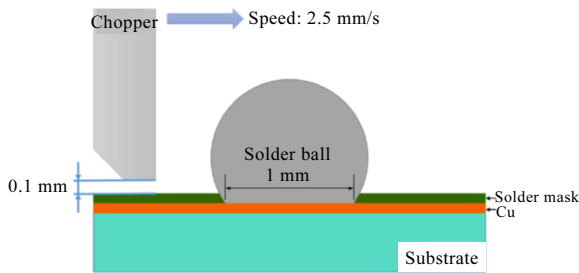


图 2 焊点剪切强度测试示意图

Fig.2 Schematic diagram of the measuring of shear strength of solder joint

取块状样品镶嵌在亚克力粉中,对样品进行打磨抛光后,使用 Gemini 300 型号的扫描电镜 (SEM) 对合金的显微组织进行观察,并且进行能谱分析 (EDS)。

2 结果与分析

2.1 熔化性能分析

用差示扫描量热法测定本实验中 Sn-Bi 系易熔合金的熔化性能,得到合金熔化(凝固)过程中吸收(放出)热量随温度变化曲线如图 3 所示。分析计算得到合金的固相线温度 ($T_{\text{onset-endo}}$)、液相线温度 ($T_{\text{onset-exo}}$)、熔化潜热 (ΔH_f)、过冷度 ($\Delta T = T_{\text{onset-endo}} - T_{\text{onset-exo}}$)^[16,17] 如表 2 所示。从图 3 和表 2 中可以看出,在 Sn-Bi 共晶合金中同时添加 Cu、Sb 元素,合金的固相线和液相线温度升高,但合金的过冷度与熔化潜热均下降。其中 (Sn58Bi)3Cu3Sb 的过冷度最小,为 4.2 °C, (Sn58Bi)4Cu4Sb 熔化潜热最小为 28.53 J/g⁻¹。合金熔点位于 137.9~141.8 °C 之间,熔程在 4.2~8.1 °C 之间。

2.2 物相分析

Sn58Bi 与 (Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金 X 射线衍射图谱如图 4 所示。分析表明,在 Sn-Bi 共晶合金中加入 Sb 和 Cu 后,形成了 SnSb、Cu₆Sn₅ 和 Cu₃Sn 3 种金属间化合物 (IMC)。

图 5 是 (Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金扫描电镜照片和 EDS 元素面分布图。从图中可以看出,SnSb 相呈块状、CuSn 相呈针状均匀分散在合金中。对于 CuSn IMC 在 Sn58Bi 合金中的分布进行了能谱分析,图 6 给出了 (Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金中 CuSn IMC 的标注区 EDS 能谱分析结果。由图 6a 可以看出,CuSn IMC 分为 2 种。一种为颜色较浅的 Cu₆Sn₅ 金属间化合物(图 6a

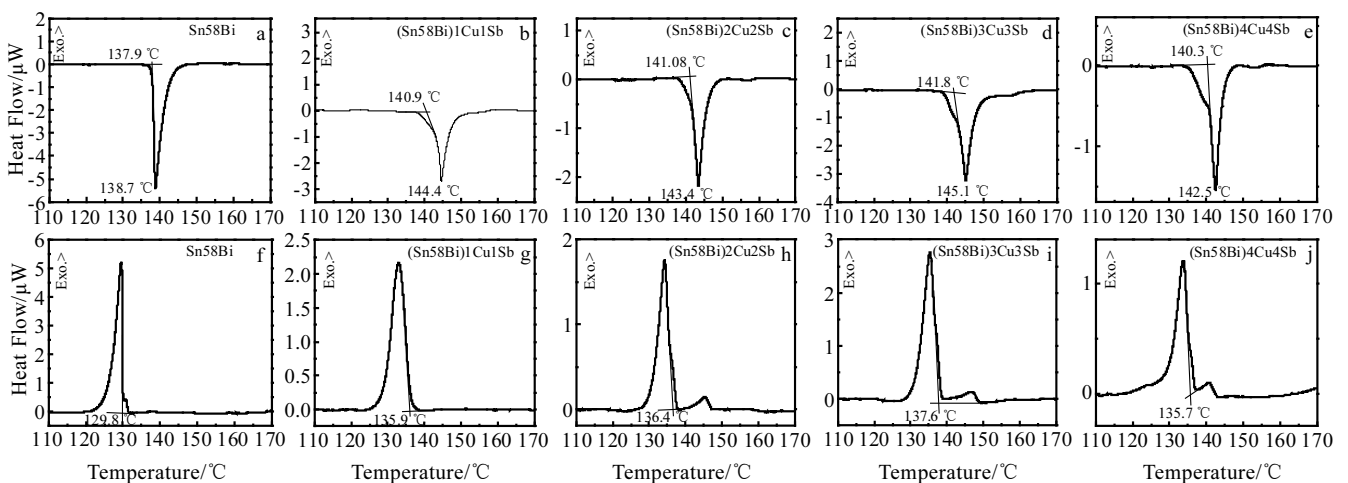


图 3 Sn-Bi 系易熔合金熔化过程与凝固过程 DSC 曲线

Fig.3 DSC curves of melting (a~e) and solidification (f~j) process of Sn-Bi fusible alloys

表 2 Sn-Bi 共晶系易熔合金固相线温度 $T_{\text{onset-endo}}$ 、液相线温度 $T_{\text{onset-exo}}$ 、熔程 ΔT 与熔化潜热 ΔH_f

Table 2 Solidus temperature ($T_{\text{onset-endo}}$) upon heating, liquidus temperature ($T_{\text{onset-exo}}$) upon cooling, the degree of under-cooling ($\Delta T=T_{\text{onset-endo}}-T_{\text{onset-exo}}$), and the latent fusion heat (ΔH_f) of Sn-Bi alloy

Specimen	$T_{\text{onset-endo}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset-exo}}/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$
Sn58Bi	137.9	129.8	8.1	51.28
(Sn58Bi)1Cu1Sb	140.9	135.9	5.0	39.65
(Sn58Bi)2Cu2Sb	141.1	136.4	4.7	34.17
(Sn58Bi)3Cu3Sb	141.8	137.6	4.2	33.60
(Sn58Bi)4Cu4Sb	140.3	135.7	4.6	28.53

中 A 区域), 另一种为颜色较深的 Cu_3Sn 金属间化合物 (图 6a 中 B 区域), 且 Cu_6Sn_5 包裹在 Cu_3Sn 周围。

图 7 给出了添加不同含量 Cu 元素与 Sb 元素后 Sn-Bi 易熔合金微观组织扫描电镜照片。根据微观组织扫描电镜照片采用 Image-Pro-Plus 软件计算了不同含量 Cu、Sb 元素合金中 IMC 二维尺寸以及在组织中所占面积分数, 结果如图 8 所示。由图 8 可以看出, 随

Cu 元素和 Sb 元素含量的增加, 合金中 IMC 所占面积分数和二维尺寸呈现出由急剧增多到缓慢增多的趋势, Cu 元素和 Sb 元素添加量为 4% 的 (Sn58Bi)4Cu4Sb 合金与添加量为 3% 的 (Sn58Bi)3Cu3Sb 合金相比, IMC 的二维尺寸和所占面积分数仅有微小增加。

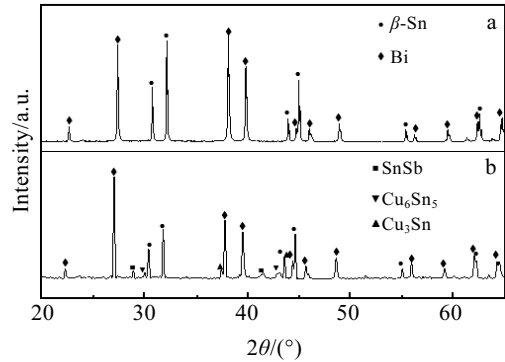


图 4 Sn58Bi 与 (Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金的 XRD 图谱
Fig 4 XRD patterns of Sn58Bi (a) and (Sn58Bi)3Cu3Sb (b) fusible alloys

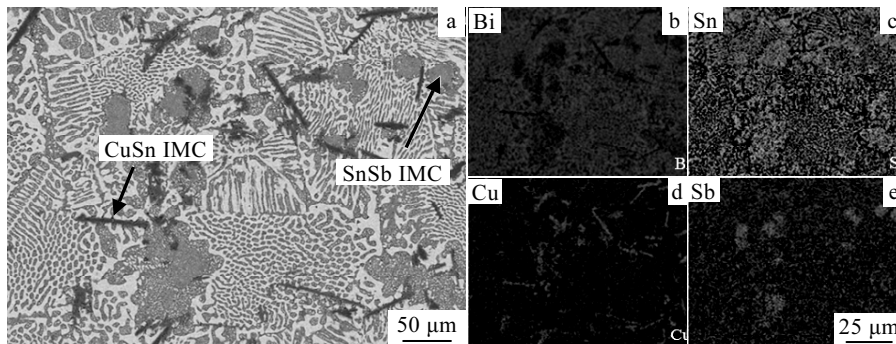


图 5 (Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金扫描电镜照片和 EDS 元素面分布图

Fig.5 SEM micrograph (a) and EDS element mapping of (Sn58Bi)3Cu3Sb fusible alloy: (b) Bi, (c) Sn, (d) Cu, and (e) Sb

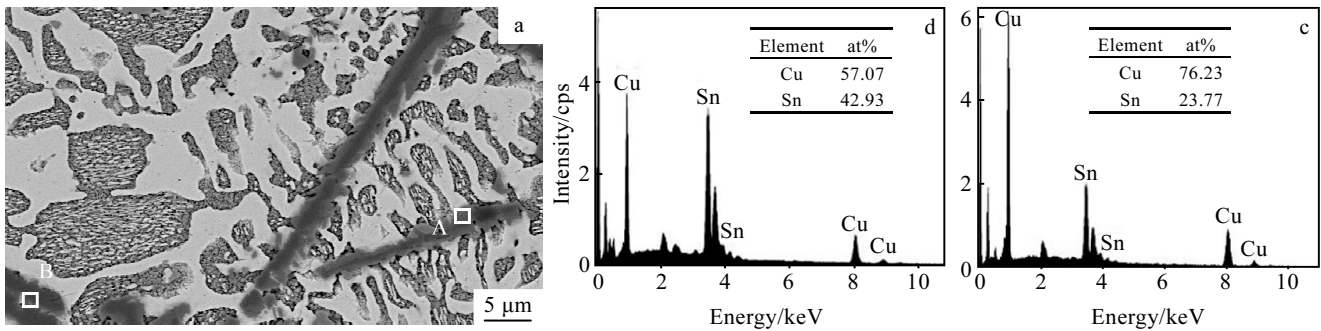


图 6 (Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金中 CuSn IMC 的 A 区和 B 区 EDS 能谱分析结果

Fig.6 SEM micrograph (a) and EDS results of region A (b) and region B (c) in Fig.6a for CuSn IMC in (Sn58Bi)3Cu3Sb fusible alloy

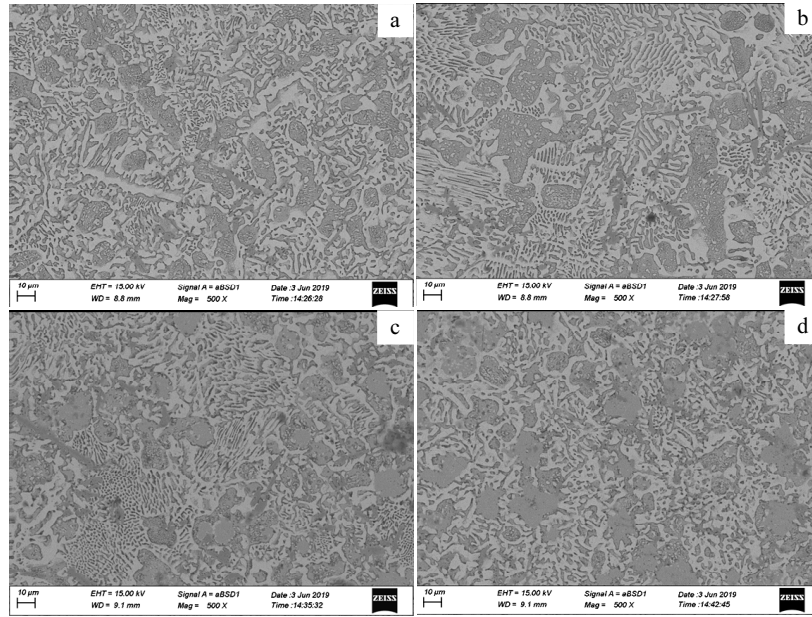


图 7 Sn-Bi 低熔共晶合金显微组织

Fig 7 SEM microstructures of Sn-Bi fusible alloys: (a) (Sn58Bi)1Cu1Sb, (b) (Sn58Bi)2Cu2Sb, (c) (Sn58Bi)3Cu3Sb, and (d) (Sn58Bi)4Cu4Sb

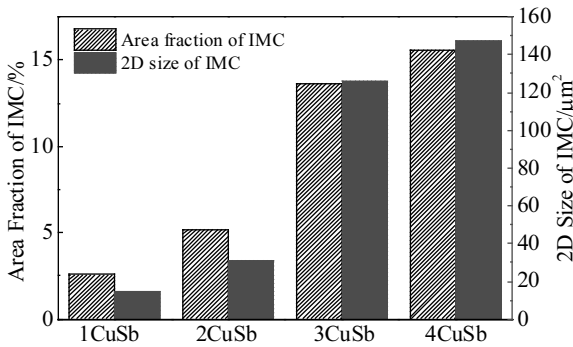


图 8 Sn-Bi 易熔合金中 IMC 二维尺寸和所占面积分数统计图

Fig.8 Statistics of IMC 2D size and area fraction in Sn-Bi fusible alloys

2.3 合金的准静态拉伸性能分析

图 9 给出了在 Sn58Bi 合金中添加质量分数 0%、1%、2%、3%以及 4%Cu 与 Sb 元素后 5 种合金的准静态拉伸应力-应变曲线 (图 9a) 和抗拉强度与断后延伸率 (图 9b)。由图中可以看出, 向 Sn-Bi 共晶中同时添加少量 Cu 和 Sb 元素明显提高了 Sn-Bi 共晶合金的抗拉强度, 但是合金的塑性随着 Cu、Sb 元素的添加呈现先增加后减小的趋势。其中 (Sn58Bi)4Cu4Sb 合金的抗拉强度最大, 为 89.4 MPa, 但塑性仅有 7.5%。(Sn58Bi)1Cu1Sb 合金的塑性最好, 为 69.2%, 强度相

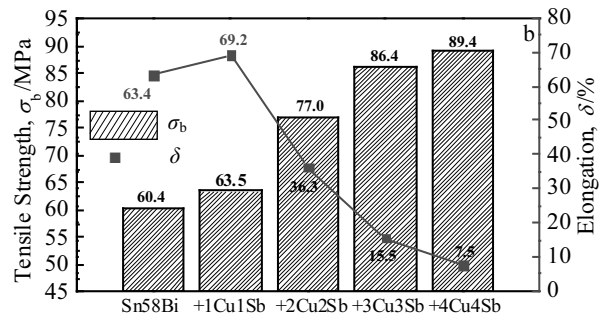
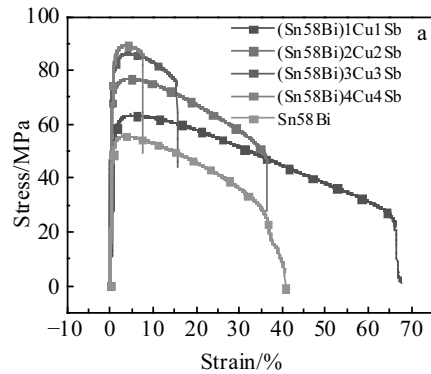


图 9 添加不同含量 Cu 和 Sb 合金元素的 Sn-Bi 共晶系合金的准静态拉伸应力-应变曲线和抗拉强度与断后延伸率

Fig.9 Stress-strain curves (a) and tensile strength and elongation (b) of the Sn-Bi eutectic alloys with different Cu and Sb contents

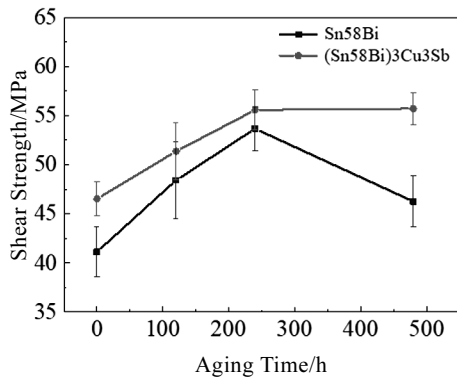


图 10 Sn-Bi 共晶合金与(Sn58Bi)3Cu3Sb 合金焊接后抗剪切强度随老化时间变化曲线

Fig.10 Change curves of shear strength with aging time of Sn-Bi eutectic alloy and (Sn58Bi)3Cu3Sb alloy after welding

较于 Sn58Bi 共晶合金提高了 14.08%。(Sn58Bi)3Cu3Sb 合金则在明显提升 Sn58Bi 共晶合金强度(可达 86.4 MPa)的同时还具有较好的塑性(15.5%),在 5 种合金中展现出了较优异的综合力学性能。合金的力学性能与合金中 IMC 的大小和含量有关,由图 8 可知,随着 Cu 元素和 Sb 元素含量的增加,合金中 SnSb 和 CuSn IMC 的大小和含量都增加。当 IMC 较小时会形成弥散强化,使合金的塑性与强度均增加,如合金 (Sn58Bi)1Cu1Sb。当 IMC 变大时,大块的 IMC 使得弥散强化消失。大块的第二相导致合金的强度提高,塑性下降。

通过对 Sn-Bi 系易熔合金熔化性能与力学性能的分析发现,(Sn58Bi)3Cu3Sb 合金固相线温度接近于 142 °C,并且具有较好的综合力学性能。

2.4 (Sn58Bi)3Cu3Sb 易熔合金焊接接头抗剪切强度分析

Sn-Bi 共晶合金、(Sn58Bi)3Cu3Sb 合金与覆铜板互连接头抗剪切强度随老化时间的变化曲线如图 10 所示。从图中可以看出,(Sn58Bi)3Cu3Sb 合金的抗剪切强度始终高于 Sn-Bi 共晶,并且在 480 h 的老化过程中抗剪切强度随老化时间的增加而增大,最大可达到 55.7 MPa。对于 Sn-Bi 共晶合金而言,抗剪切强度先上升再下降,老化 240 h 时抗剪切强度最大,为 52.3 MPa,老化 480 h 时抗剪切强度下降。向合金中添加 Cu 元素和 Sb 元素能明显改善互连接头的抗剪切能力。

3 结论

1) 在 Sn-Bi 共晶合金中同时添加 Cu、Sb 元素可使合金的固相线和液相线温度升高,但是合金的过冷

度与熔化潜热均下降。

2) Sn-Bi 共晶合金中同时添加 Cu、Sb 元素,在合金基体内部形成了块状的 SnSb 相和长条形的 Cu₆Sn₅ 相与 Cu₃Sn 相,并在合金内部产生第二相强化,使易熔合金抗拉强度得到明显的提升,但是合金的塑性随着 Cu、Sb 元素的添加先增加后减小。其中(Sn58Bi)-3Cu3Sb 合金具有最优异的力学性能,其抗拉强度为 86.4 MPa,塑性为 15.5%。

3) (Sn58Bi)3Cu3Sb 合金焊接接头抗剪切强度随着老化时间的增加缓慢增大,并且焊接接头抗剪切强度始终高于 Sn-Bi 共晶合金焊接接头。

4) (Sn58Bi)3Cu3Sb 合金熔点为 141.8 °C,抗拉强度与焊接接头抗剪切强度均高于 Sn-Bi 共晶合金并且具有一定的塑性,可以作为一种新型易熔合金材料。

参考文献 References

- [1] Ge Haoshan, Li Haiyan, Mei Shengfu *et al. Renewable & Sustainable Energy Reviews*[J], 2013, 21: 331
- [2] Li J F, Mannan S H, Clode M P *et al. Acta Materialia*[J], 2006, 54(11): 2907
- [3] Zhou Kaiyao, Tang Zhongyi, Lu Yiping *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2017, 33(2): 131
- [4] Mulugeta Abteu, Guna Selvaduray. *Materials Science & Engineering R Reports*[J], 2000, 27(5-6): 95
- [5] Wang Jihui(王吉会), Yang Yaqun(杨亚群), Li Qunying(李群英) *et al. Fire Technique and Products Information*(消防技术与产品信息)[J], 2004(6): 21
- [6] Chen Xu, Xue Feng, Zhou Jian *et al. Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 633: 377
- [7] Li Yi, Chan Y C. *Journal of Alloys & Compounds*[J], 2015, 645: 566
- [8] Yang Yaqun(杨亚群). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Tianjin: Tianjin University, 2005
- [9] Chen Xu, Zhou Jian, Xue Feng *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 662: 251
- [10] Rizk Mostafa Shalaby. *Materials Science & Engineering A*[J], 2013, 560: 86
- [11] Yang Lizhuang, Zhou Wei, Ma Yong *et al. Materials Science & Engineering A*[J], 2016, 667: 368
- [12] Zhou S Q, Shen Y A, Uresti T *et al. Journal of Materials Science, Materials in Electronics*[J], 2019, 30(8): 7423
- [13] Dong Wenxing, Shi Yaowu, Xia Zhidong *et al. Journal of Electronic Materials*[J], 2008, 37(7): 982
- [14] Losev V G, Kabalkina S S, Vereshchagin L F S. *Phys Solid State*[J], 1971, 12: 2374

- [15] Shen Jun, Pu Yayun, Yin Henggan *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 614: 6
- [16] El-Daly A A, Swilem Y, Hammad A E. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2008, 24: 921
- [17] Zeng G, McDonald S D, Gu Q F *et al.* *Acta Materialia*[J], 2015, 83: 357

Effects of Cu and Sb Addition on Properties of Sn-Bi Eutectic Alloys

Yang Tianqi, Zhao Xiuchen, Cheng Jingwei, Tan Chengwen, Yu Xiaodong, Liu Yingxia
(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Fusible alloy with rated temperature of 142 °C was designed by adding Cu and Sb elements into Sn-Bi eutectic alloy. Besides, the melting temperature, phase composition, quasi-static tensile properties and mechanical properties of solder joints were studied. The results show that the addition of Cu and Sb increases the melting point of the alloy, but the subcooling and latent heat of melting of the alloy decrease. After adding Cu and Sb elements, a bulk SnSb phase and rod-like Cu_6Sn_5 and Cu_3Sn phases form in the alloy matrix. These second phases strengthen the tensile strength of the alloy, but reduce the plasticity of the alloy. The tensile strength of (Sn58Bi)₃Cu₃Sb fusible alloy is 86.4 MPa, the plasticity is 15.5%, and the melting point is 141.8 °C. The shear strength of the welded joint with copper clad plate is significantly higher than that of Sn-Bi eutectic alloy, which can reach 55.7 MPa.

Key words: Sn-Bi eutectic; fusible alloy; melting property; mechanical property; microstructure

Corresponding author: Zhao Xiuchen, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, P. R. China, E-mail: zhaoxiuchen@bit.edu.cn