

DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2026.5252

低温 Sn-xBi-1Ag 焊料合金的凝固微观组织及性能研究

胡晓娟¹, 曾 广¹, 廖洁丽¹, 樊江昆²

(1. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083 2. 西北工业大学 凝固技术全国重点实验室, 陕西 西安 710072)

摘 要: Sn-Bi-Ag 合金的凝固微观组织及其性能对焊点的可靠性有重要影响。以 Sn-10Bi-1Ag 和 Sn-57Bi-1Ag(质量分数, %) 为研究对象, 探索了 Bi 元素及冷却速率对合金凝固微观组织及纳米硬度的影响规律, 同时明确了两种合金热稳定性和热膨胀系数的差异, 建立了合金微观组织与性能的关联性。结果表明, 两种合金的凝固微观组织均由 β -Sn 相、Bi 相和 Ag_3Sn 相组成, Bi 含量对 Sn-xBi-1Ag 合金微观组织和纳米硬度的影响远大于冷却速率的影响。不同冷却速率下, Sn-10Bi-1Ag 合金的硬度相比于 Sn-57Bi-1Ag 合金的硬度分别提高了 ~32%(10 °C/min) 和 ~22%(40 °C/min)。这是由于 Sn-10Bi-1Ag 合金中细小而弥散 Bi 颗粒阻碍了 β -Sn 基体的局部塑性变形, 具有明显的强化作用。Sn-57Bi-1Ag 合金中 β -Sn/Bi 片层间距也会影响其力学性能。此外, Sn-57Bi-1Ag 合金的热稳定性高于 Sn-10Bi-1Ag 合金, 然而其平均热膨胀系数更低。

关键词: Sn-xBi-1Ag 合金; 凝固微观组织; 热重分析; 热膨胀系数; 纳米硬度

中图分类号: TG146

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2026)07-0740-08

Solidification Microstructure and Properties of Low-temperature Sn-xBi-1Ag Solder Alloys

HU Xiaojuan¹, ZENG Guang¹, LIAO Jieli¹, FAN Jiangkun²

(1. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China; 2. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: The solidification microstructure and properties of Sn-Bi-Ag alloys significantly affect the reliability of solder joints. This study investigates the effects of Bi content and cooling rate on the solidification microstructure and nanohardness of Sn-10Bi-1Ag and Sn-57Bi-1Ag (wt.%) alloys and compares their thermal stability and coefficient of thermal expansion, thereby establishing the microstructure-property relationships. The results show that both alloys consist of β -Sn, Bi, and Ag_3Sn phases, with the Bi content exerting a greater influence on the microstructure and nanoindentation hardness than the cooling rate. Under two different cooling rates, the nanohardness hardness of the Sn-10Bi-1Ag alloy increases by ~32% (10 °C/min) and ~22% (40 °C/min) compared with that of the Sn-57Bi-1Ag alloy. This enhancement in the Sn-10Bi-1Ag alloy is attributed to the fine dispersion of Bi particles impeding local plastic deformation of the β -Sn matrix, providing significant reinforcement. Additionally, the mechanical properties of the Sn-57Bi-1Ag alloy are influenced by the β -Sn/Bi lamellar spacing. Furthermore, compared with the Sn-10Bi-1Ag alloy, the Sn-57Bi-1Ag alloy exhibits greater thermal stability but a lower average thermal expansion coefficient.

Key words: Sn-xBi-1Ag alloy; solidification microstructure; thermogravimetric analysis; coefficient of thermal expansion; nanoindentation hardness

Sn-Bi-Ag 合金作为低温焊料具有良好的成形和服役性能, 在焊接过程中可以有效降低精密电子元器件的热应力, 同时也顺应了电子制造领域对环

境可持续发展的需求^[1-2]。随着电子产品不断向集成化、小型化和多功能化方向发展, 以及封装技术对可靠性要求不断提升, Sn-Bi-Ag 合金逐渐受到国内外

收稿日期: 2025-11-17

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB4606201); 凝固技术全国重点实验室开放课题(SKLS202508)

作者简介: 胡晓娟, 1998 年生, 硕士生。研究方向为微电子封装及互联技术。Email: xiaojuan.hu2023@outlook.com

通信作者: 曾 广, 1987 年生, 博士。研究方向为轻合金凝固科学及技术。Email: g.zeng@csu.edu.cn

引用格式: 胡晓娟, 曾广, 廖洁丽, 樊江昆. 低温 Sn-xBi-1Ag 焊料合金的凝固微观组织及性能研究[J]. 铸造技术, 2026, 47(7): 740-747.

HU X J, ZENG G, LIAO J L, FAN J K. Solidification microstructure and properties of low-temperature Sn-xBi-1Ag solder alloys[J].

Foundry Technology, 2026, 47(7): 740-747.

研究人员的广泛关注^[3-6]。在 Sn-Bi 合金体系中,当 Bi 元素含量较高,尤其是接近共晶成分(~58%Bi,质量分数,下同)时,合金熔点显著降低,适用于低温焊接,特别是温度敏感的电子元器件。然而,高 Bi 含量易导致焊点中富 Bi 相的粗化和偏析,从而降低力学性能并影响长期服役可靠性。因此,通过降低 Bi 含量(提高 Sn 含量)可有效提升焊点的力学性能。亚共晶 Sn-Bi 合金的初生相为 β -Sn,保证了焊料整体的延展性。为了探索既具有较低焊接温度又具备良好力学性能的焊料合金,除了高 Bi 含量(~58%)的 Sn-Bi 共晶/近共晶合金外,低 Bi 含量(4%~10%)的亚共晶 Sn-Bi 合金也受到了广泛关注。此外,微量 Ag 元素的添加可以显著改善 Sn-Bi 合金的力学性能,尤其是合金的延展性。研究表明,相比于 Sn-Bi 共晶合金,Sn-57Bi-1Ag 合金因含有 Ag 元素而展现出更好的韧性和塑性,且对其低熔点以及可焊性无明显影响^[7]。由于 Ag 元素在 Bi 和 Sn 中的溶解度可以忽略不计,因此这种性能的改善主要由潜在的强化相 Ag_3Sn 导致。此外,也有报道认为,Ag 元素的合金化可以改变 Bi 元素的分布及细化组织。目前,Ag 微合金化 Sn-Bi 无铅焊料的开发与可靠性研究成为热点,在分级封装及互联技术中得到了广泛应用。同时,有学者研究了 Ag 含量的影响,结果表明添加 1.0%Ag 时,Sn-Bi 共晶合金的剪切强度、伸长率以及抗拉强度均达到较优水平。然而,在低温焊料的应用中,选择 Sn-10Bi-1Ag 为代表的亚共晶成分,还是 Sn-57Bi-1Ag 为代表的近共晶成分,以适应焊接互联工艺窗口及焊点服役寿命的要求,目前还存在争议^[8-10]。

针对 Sn-Bi-Ag 三元合金体系的研究主要集中在通过引入不同种类和比例的合金元素、调控冷却速率,以及选择适宜的基板材料等手段来优化合金的性能,从而提高焊点的可靠性^[11-14]。为了进一步提升焊点的组织结构和综合性能,对凝固过程中的微观组织进行精细解析,特别是各物相在凝固过程中的相互作用机制,显得十分关键。除此之外,焊料合金作为电子元器件实现机械连接和电气连接的关键材料,其物理性能和力学性能直接决定了焊点的可靠性。尽管现有研究已较系统地揭示了微观组织对合金的整体性能,但合金中不同物相的物理性质如何协同调控合金的综合性能,以及这些物相在变形过程中的力学响应仍未得到充分的解释。此外,合金的凝固过程与其最终综合性能之间的内在联系仍有待深入研究。

本文以代表低 Bi 含量的 Sn-10Bi-1Ag(质量分数,%,下同)亚共晶合金和高 Bi 含量的 Sn-57Bi-1Ag 共晶合金为研究对象,采用了分析电子显微学(SEM、EBSD),结合热分析和纳米压痕测试,系统揭示了 Bi 元素及冷却速率(10、40 °C/min)对合金凝固微观组织的影响,明确了合金微观组织对焊料合金热稳定性、热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)、纳米硬度及变形行为的影响。

本文以代表低 Bi 含量的 Sn-10Bi-1Ag(质量分数,%,下同)亚共晶合金和高 Bi 含量的 Sn-57Bi-1Ag 共晶合金为研究对象,采用了分析电子显微学(SEM、EBSD),结合热分析和纳米压痕测试,系统揭示了 Bi 元素及冷却速率(10、40 °C/min)对合金凝固微观组织的影响,明确了合金微观组织对焊料合金热稳定性、热膨胀系数(coefficient of thermal expansion, CTE)、纳米硬度及变形行为的影响。

1 实验材料与方法

实验以纯度为 99.99% 的 Sn、Bi 和 Ag 纯金属为原材料,按照质量配比混合并置于氧化铝坩埚内,在 ~350 °C 的温度下保温 2 h 以确保完全融化,随后倒入氧化铝(预热至 175 °C)模具中冷却凝固成型,得到 Sn-xBi-1Ag($x=10, 57, \%$)合金铸锭。为便于后续 DSC 测试、机械磨抛及纳米压痕测试,将铸锭材料进行轧制并制备成厚度 ~0.5 mm,直径 ~3 mm,质量 ~(25±2) mg 的圆片(图 1),并进行冷镶处理。随后,为了获得不同冷却速率下的凝固组织,将圆片样品置于差示扫描量热仪(DSC-Q20, TA Instruments, DE, USA)的氧化铝坩埚内,以 10 °C/min 的升温速率从 50 °C 升温至 250 °C(高于合金熔点温度 30~40 °C),在峰值温度保温 10 min 以确保样品完全熔化,随后分别以 10 和 40 °C/min 的冷却速率冷却至 50 °C。

为研究 Sn-xBi-1Ag 合金的热稳定性,本文采用 TGA(thermogravimetric analysis, TGA, STA 2500 Regulus, Netzsch)技术,在氮气气氛下(气体流量为 100 mL/min)分别对 Sn-10Bi-1Ag 和 Sn-57Bi-1Ag 合金圆片以 10 °C/min 的加热速率进行 TGA 测试,测试温度范围为室温(25 °C)至 250 °C。为保证测试结果

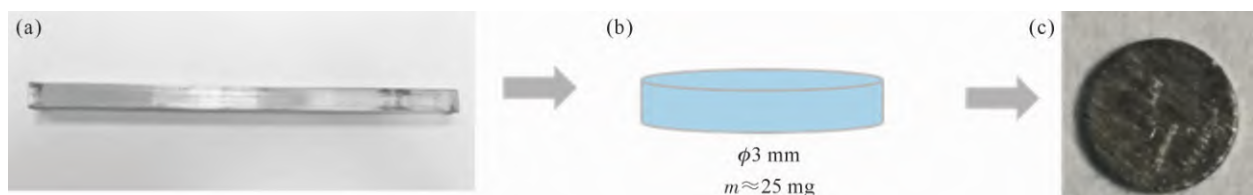


图 1 Sn-xBi-1Ag ($x=10, 57, \%$) 合金样品的宏观形貌及 DSC 测试样品制备过程示意:(a) 铸锭宏观形貌;(b) 用于 DSC 测试的圆片样品尺寸示意图;(c) 用于 DSC 测试的圆片样品实物

Fig.1 Macroscopic morphology of Sn-xBi-1Ag ($x=10, 57, \text{wt.}\%$) alloys and DSC sample preparation: (a) as-cast ingot; (b) geometry of the disc-shaped sample for DSC testing; (c) photograph of the disc-shaped sample used for DSC testing

可靠性,每种合金设置两个平行样品。此外,本文采用热膨胀仪(dilatometry, DIL, DIL 402 Expedit Classic, Netzsch)测定了合金的线膨胀系数。样品尺寸为 5 mm×5 mm×25 mm。热膨胀系数测试温度范围主要依据材料的相稳定区间及实际服役温度确定。Sn-10Bi-1Ag 合金的熔点为 213.3 °C, Sn-57Bi-1Ag 合金的熔点为 137.3 °C^[15]。因此,为避开明显的相变区域和熔化区间,以保证所测的热膨胀系数反映的是固相条件下的热弹性膨胀行为,本研究选择在氮气气氛下以 5 °C/min 的升温速率从室温(25 °C)升温至 130 °C 进行测试。

为建立凝固组织与力学性能间的联系,对不同冷却速率(10、40 °C/min)下凝固形成的 Sn-10Bi-1Ag 合金和 Sn-57Bi-1Ag 合金进行纳米压痕测试。实验采用纳米压痕仪(KEYSIGHT G200 Indenter), 选用恒载模式(constant load hold, CLH)和玻氏压头(Berkovich), 对每个样品进行 4×4 阵列测试,为避免塑性变形区域重叠导致的测量结果误差,相邻压痕之间的间距设为 40 μm,具体实验参数如表 1 所示。

表1 纳米压痕实验参数

Tab.1 Nanoindentation experimental parameters

Parameter	Value
Maximum load/mN	15
Loading time/s	20
Loading cycle number	1
Hold time/s	10
Unloading percentage/%	90
Poisson's ratio	0.4
Thermal drift/(nm·s ⁻¹)	1

对样品进行机械磨抛后,采用 Tescan/MIRA 3 XMH 场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对样品进行背散射电子(backscattered electron, BSE)观察。利用背散射电子衍射(electron back-scattered diffraction, EBSD, Oxford Instrument C-Nano, UK)技术对合金的纳米压痕测试后的变形特征进行分析,加速电压为 20 kV,电流为 30 μA,

扫描步长为 0.1 μm。

2 实验结果及讨论

2.1 Sn-xBi-Ag 合金凝固热力学计算分析

通过调控凝固相和微观组织,可以有效改善焊点的性能,因此深入理解 Sn-Bi-Ag 合金的凝固行为十分关键。本文首先基于 PanNob2020 热力学数据库,使用 Pandat2020 软件进行热力学计算,获得了 Sn-xBi-1Ag 合金相组成随温度的变化关系图,如图 2 所示。结合 Sn-Bi-Ag 三元合金相图^[16], Sn-10Bi-1Ag 和 Sn-57Bi-1Ag 合金凝固后的微观组织均由 β-Sn、Bi 和 Ag₃Sn 三相组成。图 2a 表明在温度为 ~214 °C 时, Sn-10Bi-1Ag 合金开始凝固,此时初生相 β-Sn 开始形核,随后温度降低,在 ~199 °C 时发生 L→β-Sn+Ag₃Sn 反应;最终在 ~142 °C 时通过 L→β-Sn+Ag₃Sn+Bi 共晶反应完成凝固。在 142~214 °C 的凝固温度区间内,主要涉及 β-Sn 和 Ag₃Sn 两种固相的变化。同理,图 2b 表明 Sn-57Bi-1Ag 合金在 ~211 °C 时开始凝固,随着温度的降低经历了 L→Ag₃Sn、L→Ag₃Sn+Bi (~152 °C)和 L→β-Sn+Ag₃Sn+Bi (~142 °C)反应。在凝固温度区间内,主要表现为 Ag₃Sn 相含量的变化。热力学计算结果表明, Sn-57Bi-1Ag 合金的液相线和固相线温度均低于 Sn-10Bi-1Ag 合金。

2.2 Sn-xBi-Ag 合金凝固微观组织

图 3 为 Sn-10Bi-1Ag 合金和 Sn-57Bi-1Ag 合金分别在 10、40 °C/min 的冷却速率下凝固后微观组织。结合表 2 中的 EDS 分析表明两种合金的凝固微观组织均由 β-Sn 相, Bi 相和 Ag₃Sn 相组成,与图 2 中热力学计算结果和文献报道一致^[9,17]。

然而, Bi 含量的变化显著改变了合金的凝固过程,从而导致凝固后的微观组织呈现出明显的差异。Sn-57Bi-1Ag 合金中 Ag₃Sn 相的尺寸明显大于 Sn-10Bi-1Ag。在 Sn-10Bi-1Ag 合金的微观组织中, β-Sn 为初生相, β-Sn 基体内形成的 Bi 析出相与晶界处及块状 Ag₃Sn 周围的 Bi 颗粒表现出不同的尺

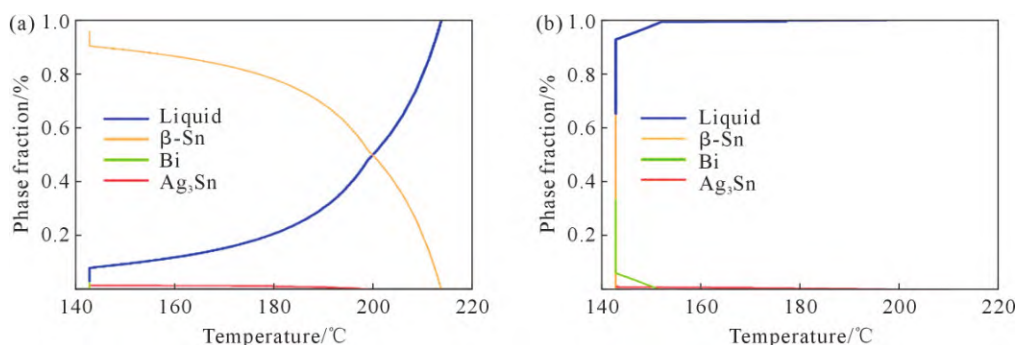


图2 Sn-xBi-1Ag 合金的凝固过程(Scheil): (a) Sn-10Bi-1Ag; (b) Sn-57Bi-1Ag

Fig.2 Solidification process (Scheil) of the Sn-xBi-1Ag alloy: (a) Sn-10Bi-1Ag; (b) Sn-57Bi-1Ag

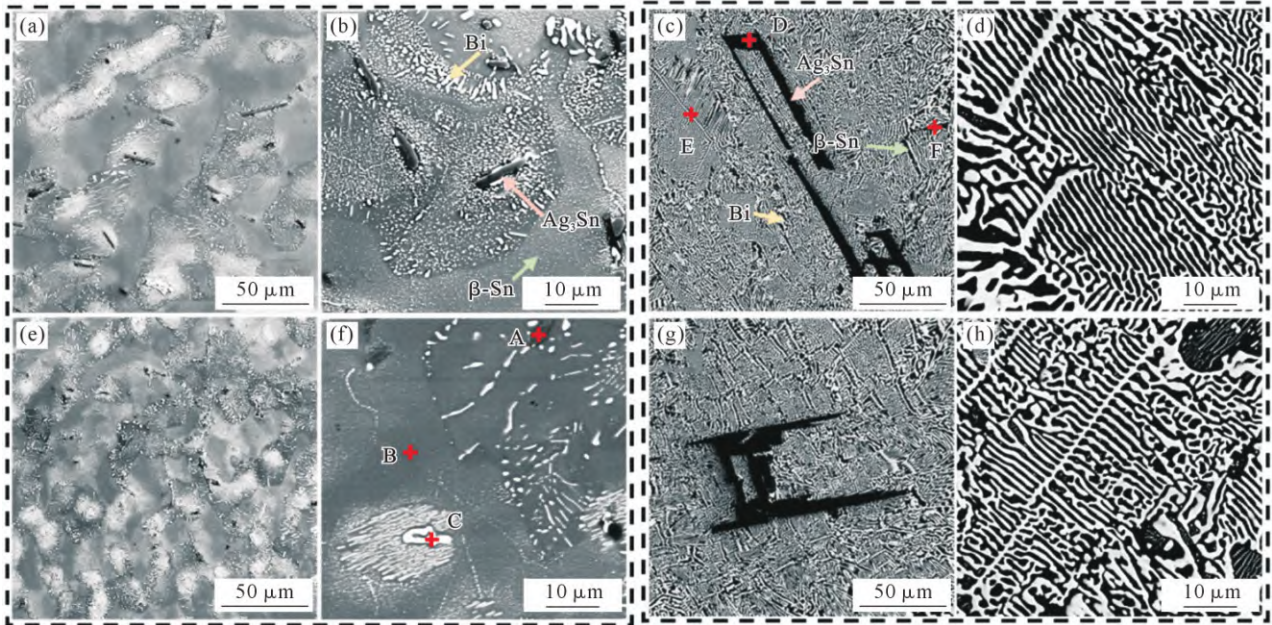


图3 两种冷却速率下 Sn-xBi-1Ag 合金 BSE 图像:(a, b) Sn-10Bi-1Ag, 10 °C/min; (c, d) Sn-57Bi-1Ag, 10 °C/min; (e, f) Sn-10Bi-1Ag, 40 °C/min; (g, h) Sn-57Bi-1Ag, 40 °C/min

Fig.3 BSE images of Sn-xBi-1Ag alloys at two cooling rates: (a, b) Sn-10Bi-1Ag, 10 °C/min; (c, d) Sn-57Bi-1Ag, 10 °C/min; (e, f) Sn-10Bi-1Ag, 40 °C/min; (g, h) Sn-57Bi-1Ag, 40 °C/min

表2 图3 EDS 分析结果
Tab.2 EDS analysis results in Fig. 3
(atomic fraction/%)

Point	Main element			Phase
	Sn	Bi	Ag	
A	24.1	-	75.9	Ag ₃ Sn
B	95.9	4.4	-	β-Sn
C	12.5	70.8	-	Bi
D	21.9	0.1	78.0	Ag ₃ Sn
E	15.9	83.5	0.6	Bi
F	66.1	27.2	6.7	β-Sn

寸和形貌。结合热力学计算分析,晶界处和块状Ag₃Sn周围的Bi相是通过凝固过程中L→Ag₃Sn+β-Sn+Bi三元共晶反应形成的。这区别于在过饱和β-Sn基体中观察到的由β-Sn(高温)→β-Sn(低温)+Bi形成的大量细小的Bi析出相。在Sn-57Bi-1Ag合金的微观组织中,微观组织由少量的初生块状Ag₃Sn以及大量的层状耦合β-Sn/Bi共晶组成。冷却速率的变

化并未改变合金微观组织构成,且对微观组织无明显细化作用。然而,从图3a和c中发现,随着冷却速率增大,Sn-10Bi-1Ag合金中Ag₃Sn的尺寸变小,同时细小的Bi析出相的数量增加且分布更加弥散。上述分析表明,Bi含量对Sn-xBi-1Ag合金微观组织的影响远大于冷却速率的影响。

2.3 Sn-xBi-Ag合金热性能分析

合金的凝固微观组织与性能密切相关。为了探究Bi元素对Sn-xBi-1Ag合金热性能的影响,在氮气气氛下和室温(25 °C)至250 °C的温度范围内,分别对Sn-10Bi-1Ag和Sn-57Bi-1Ag合金以10 °C/min的加热速率进行热重分析,结果如图4所示。为保证结果的可靠性,每种成分的合金设置两个质量相近的平行样品进行测试。图4a和b中的TGA分析结果表明,在加热过程中,合金的质量变化都很小。在低于~75 °C时,两种合金的质量随温度的上升而增加,并且同一合金的不同样品之间的差异很小。在初始阶

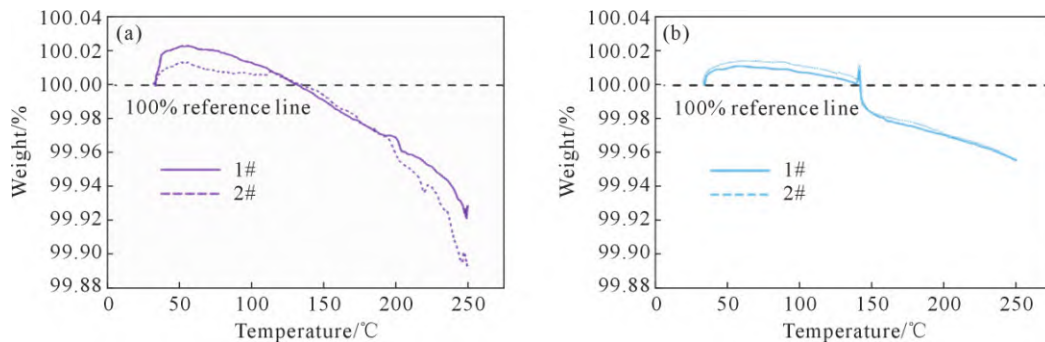


图4 Sn-xBi-1Ag合金热重分析曲线:(a) Sn-10Bi-1Ag; (b) Sn-57Bi-1Ag

Fig.4 Thermogravimetric analysis curves of the Sn-xBi-1Ag alloys: (a) Sn-10Bi-1Ag; (b) Sn-57Bi-1Ag

段,微小的质量上升可能是由于吸附、氧化等因素导致的;而温度升高至 $\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,由于合金中可能存在杂质的还原、蒸发和分解等反应,导致质量的损失^[18-19]。此外,Sn-10Bi-1Ag合金的质量损失略高于Sn-57Bi-1Ag合金,即Sn-57Bi-1Ag合金的热稳定性更高。这一差异说明Bi元素含量的变化会影响合金在加热过程中的失重行为,其作用可能与Bi相自身的热稳定性以及Bi对合金微观组织演化调控有关。

2.4 Sn- x Bi-1Ag合金热膨胀系数

在电子封装过程中,基板、元器件以及焊料等热膨胀系数的匹配性对电子产品的可靠性至关重要。焊料与基板之间热膨胀系数的较大差异可能会导致焊接接头在热循环期间产生内部张力,从而产生裂纹^[20-21]。在Sn-Bi体系合金中,原子的扩散和析出会影响晶格参数及热膨胀系数,由于该体系合金的溶解度随温度的变化较大,因此其热膨胀系数的确定对于焊点可靠性至关重要^[22-23]。根据热膨胀系数公式可知^[20],特定温度下热膨胀系数为该温度下曲线的斜率:

$$\text{CET} = \frac{1}{L} \frac{dL}{dT} \quad (1)$$

式中, L 为样品的线性尺寸(如长度); dL/dT 是单位温度内线性尺寸的变化。

图5为Sn-10Bi-1Ag和Sn-57Bi-1Ag合金在测试温度区间内的热膨胀曲线。其中,黄色曲线为 dL/L_0 曲线,即样品长度的相对变化率曲线,曲线上的点表征该温度下样品相比室温的长度变化量与室温下初始长度的比值。红色曲线为Tech. Alpha曲线(工程膨胀系数)。即通过计算单位长度样品在一定温度区间($T_{\text{reference}}$, T_2)内的平均长度变化率,可以在参比温度 $T_{\text{reference}}$ (一般为室温,本研究为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$)下连续计算不同温度(T_2)的工程膨胀系数。蓝色曲线为一次微分曲线,该曲线上的点表示当前长度变化(dL/L_0)随时间(t)的瞬间变化率,即在时间坐标上 dL/L_0 曲

线当前点的斜率; T_{peak} 为峰值温度。

测试结果表明,在 $25\sim 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,Sn-10Bi-1Ag的平均热膨胀系数高于Sn-57Bi-1Ag合金,分别为 $18.18\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 和 $8.40\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$,这种差异可能与合金中各相的热膨胀系数差异有关。根据文献报道^[24-25],在 $20\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内, β -Sn相的热导率($23.873\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$)高于Bi相的热导率($11.369\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$),而 Ag_3Sn 的热导率为 $4.696\times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ 。因此,由于合金成分的差异, β -Sn相含量的降低和Bi相含量的提升使合金整体热膨胀系数降低。此外,研究表明各相的热膨胀系数随温度的变化有显著差异,并且具有明显的各向异性,尤其是Bi相的热膨胀系数变化最为明显^[22],这可能是导致两种合金热膨胀系数随温度变化区域不同的主要原因之一。值得注意的是,Sn-57Bi-1Ag合金在温度高于 $\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,合金的热膨胀系数反而下降,这是由合金接近熔点迅速软化导致的。

2.5 Sn- x Bi-1Ag合金纳米硬度

为了研究Bi元素及冷却速率影响下微观组织差异对合金力学性能的影响,本文对不同条件下的合金进行纳米压痕测试。图6a~d为对不同冷却速率下凝固形成的Sn- x Bi-1Ag($x=10,57,\%$)合金进行纳米压痕测试的载荷-位移曲线。从图中可以明显看出,当冷却速率较小($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)时,载荷-位移曲线分布较为分散;而冷却速率较大($40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$)时,载荷-位移曲线分布更加集中。不同Bi元素含量及冷却速率下Sn- x Bi-1Ag合金的纳米硬度如图6e所示。结果表明,纳米硬度受冷却速率的影响较弱。然而在冷却速率相同时,Sn-10Bi-1Ag合金的纳米硬度大于Sn-57Bi-1Ag合金,即Bi含量的降低使合金的纳米硬度显著增加。

在 10 和 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 这一较小的冷却速率梯度下,冷却速率对合金硬度的影响并不显著。然而,无论在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 还是 $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的冷却速率下,Sn-10Bi-1Ag合金的纳米硬度均明显高于Sn-57Bi-1Ag合金,分别提高了 $\sim 32\%$ 和 $\sim 22\%$ 。这一差异与微观组织密

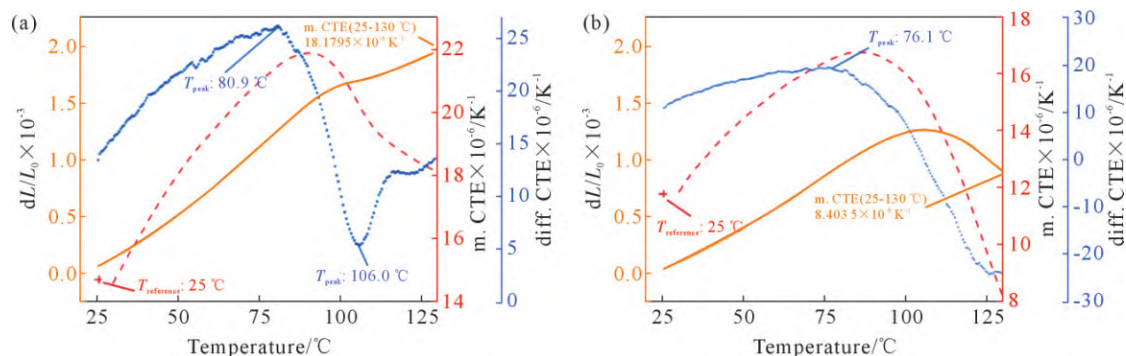


图5 Sn- x Bi-1Ag合金的热膨胀系数曲线:(a) Sn-10Bi-1Ag;(b) Sn-57Bi-1Ag

Fig.5 Curve of the coefficient of thermal expansion for the Sn- x Bi-1Ag alloys: (a) Sn-10Bi-1Ag; (b) Sn-57Bi-1Ag

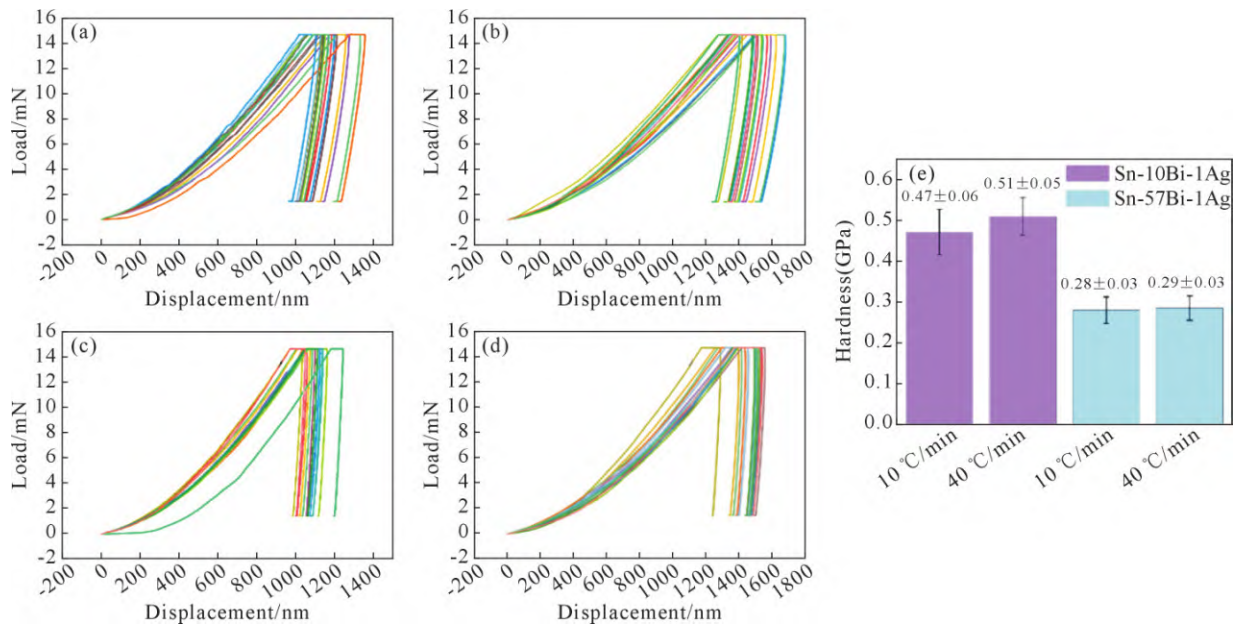


图 6 两种冷却速率下 Sn-xBi-1Ag 合金纳米压痕测试的载荷-位移曲线及纳米硬度:(a, c) Sn-10Bi-1Ag 的载荷-位移曲线;(b, d) Sn-57Bi-1Ag 的载荷-位移曲线;(e) 纳米硬度

Fig.6 Load-displacement curves and nanoindentation hardness of the Sn-xBi-1Ag alloy at two cooling rates: (a, c) load-displacement curves of Sn-10Bi-1Ag; (b, d) load-displacement curves of Sn-57Bi-1Ag; (e) nanoindentation hardness

切相关。为了进一步阐明微观组织差异对 Sn-xBi-1Ag 合金纳米硬度的影响机制, 图 7 对不同冷却速率下凝固的 Sn-10Bi-1Ag 合金和 Sn-57Bi-1Ag 合金压痕区域进行 SEM 和 EBSD 分析。图 7b 和 f 分别为 Sn-10Bi-1Ag 合金和 Sn-57Bi-1Ag 合金纳米硬度与 β -Sn 晶粒取向的关系图。结果表明, 两种合金的硬度均存在明显的取向依赖性, 微小的取向变化可能

会导致硬度的显著差异^[26]。此外, 图 7c 和 d 及 g 和 h 中分别绘制了两种合金压痕区域 β -Sn 基体的 IPF-Z 图和晶粒平均取向偏差 (grain reference orientation deviation, GROD) 图。其中, GROD 图是通过每个像素在该位置的方向与晶粒内所有点的平均取向的偏差来反映晶粒内部的局部变形特征^[27], 其中, 本文设置 5° 为大角度晶界的阈值。结果表明, 在压痕周围

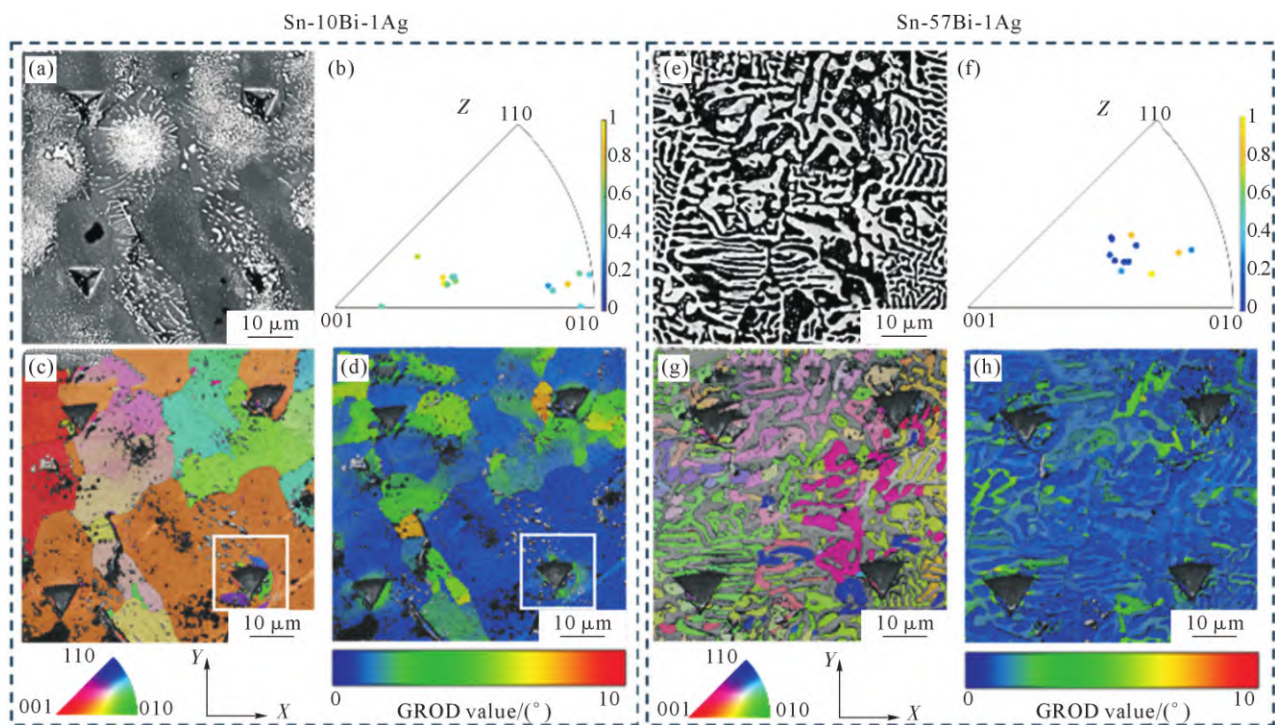


图 7 两种冷却速率下 Sn-xBi-1Ag 合金纳米压痕测试后的变形特征:(a, e) 压痕区域 BSE 图像;(b, f) 纳米硬度与 β -Sn 取向关系图;(c, g) IPF-Z 图;(d, h) GROD 图

Fig.7 Deformation characteristics of the Sn-10Bi-1Ag alloy after nanoindentation at two cooling rates: (a, e) BSE images of the indentation region; (b, f) relationships between hardness and the β -Sn orientation; (c, g) IPF-Z maps; (d, h) GROD maps

存在明显的应变。对于 Sn-10Bi-1Ag 合金, 结合图 7a 中的 BSE 图像发现, 细小弥散的 Bi 析出相阻碍了 β -Sn 基体由于受到压力而产生的局部塑性变形, 表现为较小的 GROD 值, 这导致该区域的纳米硬度提高。而当压痕周围 Bi 相尺寸较大时, β -Sn 基体中观察到较高的 GROD 值, 意味着较为粗大的 Bi 析出相难以有效阻止压痕造成的塑性流变。此外, 图 7c 和 d 中白色方框内的压痕位置发生了明显的再结晶, 因此该区域的 GROD 值相较于其他位置的压痕周围较小。

由上述分析可知, 合金硬度的提升与 Bi 相的尺寸、分布、 β -Sn 晶粒取向有关。Bi 含量的降低提升了 Sn- x Bi-1Ag 合金的纳米硬度, 而在本文选择的冷却速率梯度下, 冷却速率对硬度的影响较小。

3 结论

(1) 两种合金的凝固微观组织均由 β -Sn 相, Bi 相和 Ag_3Sn 相组成。然而 Bi 含量的变化改变了合金的凝固方式, 导致凝固完成后的微观组织发生了显著变化。Bi 含量对 Sn- x Bi-1Ag 合金微观组织的影响远大于冷却速率的影响。

(2) Sn-57Bi-1Ag 合金的热稳定性高于 Sn-10Bi-1Ag 合金。然而 Sn-10Bi-1Ag 的平均热膨胀系数高于 Sn-57Bi-1Ag 合金。Sn-57Bi-1Ag 合金在温度高于 $\sim 110^\circ\text{C}$ 时, 由合金接近熔点迅速软化导致热膨胀系数下降。

(3) Sn-10Bi-1Ag 合金的纳米硬度高于 Sn-57Bi-1Ag 合金。合金硬度的提升是相的尺寸和分布、 β -Sn 晶粒取向等因素综合作用的结果。相比于较为粗大的 Bi 析出相, Sn-10Bi-1Ag 合金细小而弥散的 Bi 颗粒具有明显强化 β -Sn 基体的作用, 并阻碍了 β -Sn 基体的局部塑性变形。Sn-57Bi-1Ag 合金中 β -Sn/Bi 片层间距也影响了其力学性能, Bi 元素含量对合金硬度的影响远大于冷却速率的影响。

参考文献:

- [1] REN G, COLLINS M N. Improved reliability and mechanical performance of Ag microalloyed Sn58Bi solder alloys [J]. *Metals*, 2019, 9(4): 462.
- [2] GÜLDALI D, DE ROSE A, MITTAG M, GRÜBEL B, NEUHAUS H, TETZLAFF U. Interconnection of low-temperature metallization on silicon solar cells - The role of silver in tin-bismuth-based solder alloys[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2025, 285: 113488.
- [3] JEONG M S, LEE D H, KIM H T, YOON J W. Reliability of laser soldering using low melting temperature eutectic Sn-Bi solder and electroless Ni-electroless Pd-immersion Au-finished Cu pad [J].

Materials Characterization, 2022, 194: 112397.

- [4] CHAO C S, WU Z Y, LEE Y K, HUANG P W, CHANG S Y, TSAI S Y, DUH J G. Enhancing mechanical properties via the dual effect of Ni addition and temperature gradient for 5 μm Cu/Sn-3.0Ag-0.5Cu/Cu transient liquid phase bonding[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 870: 144863.
- [5] YANG T Q, ZHAO X C, XIONG Z S, TAN W, WEI Y H, TAN C W, YU X D, WANG Y C. Improvement of microstructure and tensile properties of Sn-Bi-Ag alloy by heterogeneous nucleation of β -Sn on Ag₃Sn[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, 785: 139372.
- [6] LIAO J L, HU X J, WANG Y R, SUN W, MI G Y, XIAN J W, ZENG G. Facets formation of Ag₃Sn intermetallic in Sn-Bi-Ag alloys: An EBSD and first-principles study[J]. *JOM*, 2024, 76: 2741-2753.
- [7] BOZACK M J. Real-time wetting dynamics and interfacial chemistry in low-melting 57Bi-42Sn-1Ag solder paste on Ni-Au [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2004, 22(6): 2223-2233.
- [8] BELYAKOV S A, GOURLAY C M. Recommended values for the β Sn solidus line in Sn-Bi alloys[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 654: 65-69.
- [9] SAYYADI R, NAFFAKH-MOOSAVY H. Physical and mechanical properties of synthesized low Ag/lead-free Sn-Ag-Cu- x Bi ($x=0, 1, 2.5, 5, \text{wt}\%$) solders [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2018, 735: 367-377.
- [10] SIROKY G, KRAKER E, KIESLINGER D, KOZESCHNIK E, ECKER W. Simulation and experimental characterization of microporosity during solidification in Sn-Bi alloys [J]. *Materials & Design*, 2021, 212: 110258.
- [11] EL SHERIF A A, ABDELHAKIM N A, AL-SORORY H, SHALABY R M. Effect of composition on structural, mechanical, and wetting properties of Sn-40Bi- x Ag lead-free solder alloys for green electronics [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2025, 34: 14637-14648.
- [12] ZHANG L, YANG W C, FENG J L, QIN W O, QI D, SONG S J, ZHAN Y Z. Effect of the addition of CeO₂ nanoparticles on the microstructure and shear properties of Sn-57Bi-1Ag solder alloy [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, 26: 1062-1078.
- [13] CHEN S, WANG X B, GUO Z Q, WU C J, LIU Y X, LIU Y, SU X P. Investigation of the microstructure, thermal properties, and mechanical properties of Sn-Bi-Ag and Sn-Bi-Ag-Si low temperature lead-free solder alloys [J]. *Coatings*, 2023, 13(2): 285.
- [14] DA SILVA LEAL J R, REYES R A V, DE GOUVEIA G L, COURRY F G, SPINELLI J E. Evaluation of solidification and interfacial reaction of Sn-Bi and Sn-Bi-In solder alloys in copper and nickel interfaces [J]. *Metals*, 2024, 14(9): 963.
- [15] HU X J, SUN W, LIAO J L, XIAN J W, ZENG G. Microstructure evolution and deformation behaviour of Sn- x Bi-1Ag Solder alloys: Influences of Bi content [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2024, 910: 146895.
- [16] CHEN S W, WU H J, HUANG Y C, GIERLOTKA W. Phase equilibria and solidification of ternary Sn-Bi-Ag alloys [J]. *Journal of*

- Alloys and Compounds, 2010, 497(1-2): 110-117.
- [17] SILVA B L, REINHART G, NGUYEN-THI H, MANGELINCK-NOËL N, GARCIA A, SPINELLI J E. Microstructural development and mechanical properties of a near-eutectic directionally solidified Sn-Bi solder alloy[J]. Materials Characterization, 2015, 107: 43-53.
- [18] WERNICKI E, GU Z Y. Effect of Sn nanoparticle additions on thermal properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder paste[J]. Thermochimica Acta, 2020, 690: 178642.
- [19] KUMAR N, MAURYA A. Development of lead free solder for electronic components based on thermal analysis[J]. Materials Today: Proceedings, 2022, 62: 2163-2167.
- [20] GANCARZ T, FIMA P, PSTRUŚ J. Thermal expansion, electrical resistivity, and spreading area of Sn-Zn-In alloys[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23: 1524-1529.
- [21] 林佳, 郑仰存, 张亚平, 杨智勤. 浅谈 CTE 及其对 FC-BGA 焊点可靠性的影响[J]. 印制电路信息, 2013(11): 31-33.
- LIN J, ZHENG Y C, ZHANG Y P, YANG Z Q. Analysis of the CTE and its influence on FC-BGA solder joint reliability[J]. Printed Circuit Information, 2013(11): 31-33.
- [22] HAO Q C, TAN X F, GU Q F, SWEATMAN K, MCDONALD S D, NOGITA K. The effects of temperature and solute diffusion on volume change in Sn-Bi solder alloys[J]. JOM, 2022, 74: 1739-1750.
- [23] VIANCO P T, NEILSEN M K, WILLIAMS S, BRADLEY D R, DIEBOLD T W. Elastic modulus and coefficient of thermal expansion of 91.84Sn-3.33Ag-4.83Bi Pb-free solder [J]. Journal of Electronic Materials, 2023, 52: 2116-2138.
- [24] BILLAH M M, SIDDIQUEE R I, MOTALAB M. Temperature dependent mechanical properties of inter-metallic compounds in nano-solder joints[J]. AIP Conference Proceedings, 2019, 2121(1): 140014.
- [25] LEI C Y, LUAN X H, LIU Z G, QIN H B, HOU B, LI W Y. The mechanical and physical properties of the phases in the microstructure of Sn-Bi solder alloy[A]. 2021 22nd International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)[C]. Xiamen: IEEE, 2021. 1-5.
- [26] SHEN L, SEPTIWERDANI P, CHEN Z. Elastic modulus, hardness and creep performance of SnBi alloys using nanoindentation [J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 558: 253-258.
- [27] WRIGHT S I, SUZUKI S, NOWELL M M. In situ EBSD observations of the evolution in crystallographic orientation with deformation[J]. JOM, 2016, 68: 2730-2736.

(责任编辑:杨浩雪)