

文章编号:1673-9981(2007)04-0295-05

Ce 对 SnAgCu 系无铅焊料合金组织和性能的影响

张宇航¹, 卢斌², 戴贤斌¹, 罗时中¹, 赵四勇¹, 孙福林¹, 高承仲¹

(1. 广州有色金属研究院焊接材料研究所, 广东 广州 510650;
2. 中南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要:以 Sn-3.5Ag-0.7Cu 焊料为母合金,探讨了微量稀土元素 Ce 对 Sn-Ag-Cu 合金的电导率、润湿性以及力学性能的影响。研究表明:添加 Ce 对焊料的电导率的影响不大,对合金的润湿性和力学性能的影响较大。当 $w(\text{Ce})=0.05\%$ 时,焊料合金的综合性能较好。

关键词:无铅焊料; SnAgCu 合金; 润湿性; 稀土元素; 表面吸附效应

中图分类号: TG42

文献标识码: A

随着欧盟的 WEEE 和 ROHS 法令的颁布,电子产品的无铅化引起了更多材料研究者的广泛关注^[1-3]。如今电子行业的高密度组装、微小焊点,对焊料合金性能的要求日益提高。从目前引起关注的几类焊料合金系如 Sn-Ag-Cu, Sn-Ag, Sn-Cu, Sn-Zn, Sn-Bi 及 Sn-In 来看,Sn-Ag-Cu 因具有良好的综合性能而被认为是最佳的焊料合金体系之一。美国 NEMI 推荐的 Sn-3.9Ag-0.6Cu、欧盟推荐的 Sn-3.8Ag-0.7Cu 以及日本 JEITA 推荐的 Sn-3.0Ag-0.5Cu 焊料合金,都可以替代传统的 Sn-Pb 共晶焊料合金,但与 Sn-Pb 焊料相比,这些无铅焊料的成本较高,存在熔点高以及润湿性差的缺陷,限制了其在实际生产中的应用。

稀土元素可以改变金属材料的晶界状态、净化晶界、细化组织及改变夹杂物形态、大小分布等,已被广泛地应用于材料、冶金等领域中。研究表明^[4-8],在 Sn-Ag-Cu 系无铅焊料合金中添加 Ce,不仅可以细化基体组织、提高焊料的力学性能,而且还能改善焊料的润湿性等。本文通过分析 Ce 对焊料合金性能的影响,初步探讨了 Ce 在 Sn-Ag-Cu 系无铅焊料合金中的作用机理。

1 实验

收稿日期:2007-07-03

作者简介:张宇航(1980-),男,内蒙古赤峰人,硕士。

1.1 合金的制备

以 Sn-3.5Ag-0.7Cu 系合金为母合金,在母合金中添加不同含量的稀土元素 Ce,制成实验合金。将试料在真空感应炉中熔炼,浇铸,制得合金试样。

1.2 电导率的测定

合金试样尺寸为 15 mm×40 mm×40 mm,采用开尔文直流双臂电桥测量试样的电阻 R ,利用公式(1)计算出合金的电阻率 ρ ,电导率 $\sigma=1/\rho$ 。

$$\rho = \frac{S}{L} R \quad (1)$$

式(1)中: S —合金试样的截面积; L —合金试样标距长度。

1.3 润湿性试验

采用润湿称量法^[9]测量焊料对标准铜引线的润湿力和润湿时间。测试时,将熔融焊料装入仪器的锡槽内,制备好的铜引线悬挂在高灵敏度的平衡器上,按设定程序使引线的一端以一定速度垂直浸入到熔融焊料中的预定深度,通过传感器测定作用于引线上的合力,同时记录引线浸入的时间。在引线浸入的过程中,引线所受的合力是随时间变化的。试验时还测量提升时荷重的变化,用所得的数据作荷重曲线,然后根据该荷重曲线,得出对润湿时间及浮力进

行修正后的润湿力 F 。该方法是公认的模拟波峰焊的试验方法。

1.4 力学性能的测试

为了更全面地分析 Ce 对焊料合金力学性能的影响,分别对铸态^[9]和轧制态^[10]试样进行测试,在 CSS4100 型电子万能拉伸机上进行焊料的力学性能测试,拉伸速率 2 mm/min。

2 试验结果与分析

2.1 电导率

电子产品的微型化、高集成化要求焊料合金应具有低的电阻率,焊接接头要有足够的电流容量。如果焊料的电阻率过高,就会使这些微小的焊接接头的局部电阻过大,造成局部高温,甚至可能导致焊接接头重熔失效,引起电路短路。所以电阻率是焊料较重要的物理性能。

在工程应用上,人们习惯用电导率来衡量焊料合金的电性能。图 1 为各焊料合金试样的电导率。由图 1 可知,Sn_{3.5}Ag_{0.7}Cu(Ce)焊料合金的电导率为 7.45~7.82 MS/m,比 Sn-37Pb 焊料合金的电导率约高 13%~21%,这表明含 Ce 的 Sn-Ag-Cu 无铅焊料合金的导电性能良好。在同等功率负载下,焊料的发热量少,局部温升低,产生的热量能够及时传导出去,使焊接接头处的温度趋于均匀化,从而减小钎焊结构中的热应力。图 1 表明,Ce 的添加量对合金电导率的影响不大。

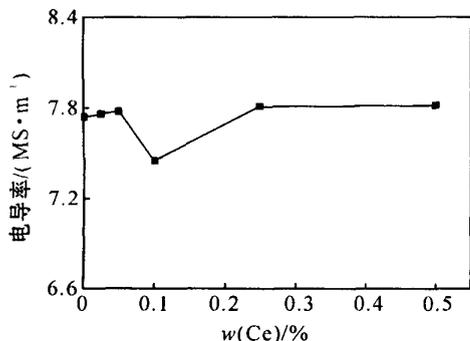


图 1 Ce 含量对合金电导率的影响

Fig. 1 Effect of the content of Ce on the electrical conductivity of alloys

室温下,Ag,Cu 及 Ce 在 Sn 中均有一定的固溶

度,由于固溶体的物理性能与纯金属的极为相近,可存在近似的加和性^[11]。试验中加入的是电导率与热导率极低的纯金属 Ce(表 1)。在合金中无论是 Ce 本身,还是 Ce 与 Sn 生成的导电、导热性能较差的金属间化合物(IMCs),其含量都很少,这虽然会导致焊料合金的导电、导热性能稍有下降,但由于 Ag 和 Cu 的电导率和热导率都较高,焊料合金的导电和导热性仍较好。

表 1 合金元素的电导率及热导率

Table 1 The electric and heat conductivities of alloy elements

元素	电导率/(MS·m ⁻¹)	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Sn	9.17	66.6
Ag	63.0	429
Cu	59.6	401
Ce	1.15	11.4
Pb	4.81	35.3

2.2 润湿性

采用润湿称量法评定焊料的润湿性时,润湿力 F 和润湿时间都是比较重要的参数,其中润湿时间是指当润湿角为 90°时的时间。润湿时间越短,润湿力越大,说明熔融焊料对母材的润湿作用越迅速,润湿性越好。图 2 为各焊料合金的润湿性。由图 2 可知,当 $w(\text{Ce}) < 0.1\%$ 时,随 Ce 含量的增加,焊料合金的润湿时间减小,润湿力增大;当 $w(\text{Ce}) > 0.1\%$ 后,焊料合金的润湿性变差。这说明适当添加 Ce 可改善合金的润湿性。Ce 对焊料合金润湿性的影响可用表面吸附的概念来解释。表面吸附是表面层物质的浓度与内部浓度不同的一种表面现象,是在恒温恒压下表面自由能(或表面张力)降低的自发过程^[12]。

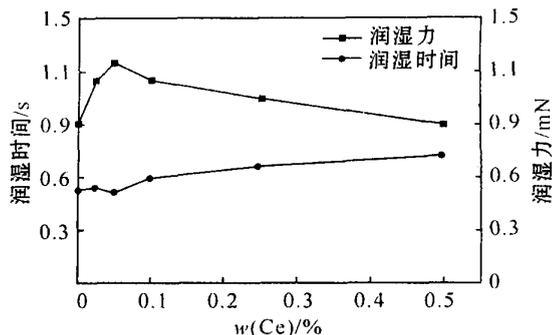


图 2 Ce 含量对合金润湿性的影响

Fig. 2 Effect of the content of Ce on the wetting properties of alloys

在吸附作用下,某些元素会在合金的表面发生偏聚.对于液态金属,由于表面自由能降低是自发过程,某元素的偏聚不仅与该元素的蒸发潜热有关,还与其原子尺寸有关.在合金中具有最小蒸发热和较大原子尺寸的合金元素更容易占据最表层的位置,因此这种元素在合金熔液最表层中的浓度要比内部高得多.

与 Ag 和 Cu 相比,虽然 Ce 的沸点高、蒸发潜热大,但其原子尺寸更大,Ce 的 H_m/V_m 比 Ag 和 Cu 的小(表 2),在液态合金中,Ce 比 Ag 和 Cu 向表面偏聚的倾向大. Ce 在表面的偏聚降低了焊料合金的表面张力,有利于焊料的铺展.但当 $w(\text{Ce}) \geq 0.1\%$ 时,Ce 与 Sn 会生成 IMCs,使焊料合金熔液的粘度增大,流动性下降.

表 2 元素的热力学参数^[13]

Table 2 The thermodynamic parameters of alloy elements

元素	V_m /($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	H_m /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	H_m/V_m	偏聚倾向
Sn	16.3	295.8	18.1	大
Ce	20.7	401.8	19.4	↓
Ag	10.3	250.6	24.3	
Cu	7.1	304.8	42.9	

2.3 力学性能

吸附现象在金属的结晶、析出等过程中起着重要的作用^[14]. 表面活性物质在表面张力最大的界面上生长最快,即表面活性物质在晶体的某些面上的吸附,降低了它在该晶面上的生长速度,并使晶粒相应细化,从而相应地影响金属、合金的力学性质.

从表 2 可知,Ce 的原子半径均比 Ag 和 Cu 的大,Ce 在焊料合金中的固溶度不大,而最大固溶度小的溶质,在晶界表面被吸附的趋势大.当合金凝固时,Ce 可偏聚在晶界表面.在 Sn-Ag-Cu 合金中添加 Ce,利用吸附效应,可抑制 Ag,Cu 与 Sn 生成的金属间化合物 Ag_3Sn 和 Cu_6Sn_5 的长大,改善金属间化合物的生长形态,细化晶粒,从而提高焊料合金的强度和延伸率.

Ce 含量对焊料合金抗拉强度的影响如图 3 所示.由图 3 可知,无论是铸态还是轧制态试样,当 $w(\text{Ce}) < 0.1\%$ 时,随 Ce 含量增加,焊料合金的抗拉强度提高;当 $w(\text{Ce}) > 0.1\%$ 时,随 Ce 含量增加,焊

料合金的抗拉强度下降较明显.这是由于随着 Ce 含量的增加,Ce 与 Sn 形成了 IMCs,焊料的力学性能变差.对合金的显微组织(图 4)和合金的 XRD 图(图 5)的分析可知,Ce 与 Sn 形成了脆性的金属间化合物,呈“菊花”状和“鱼骨”状分布,在外载荷的作用下,这些金属间化合物首先与基体组织脱离,或者开裂,成为裂纹源,减小基体的承载面积,导致合金的强度和塑性下降.所以,Ce 的添加量应严格控制.从图 3 中还可看出,轧制态合金的抗拉强度高于铸态,这可能是发生了“加工硬化”.

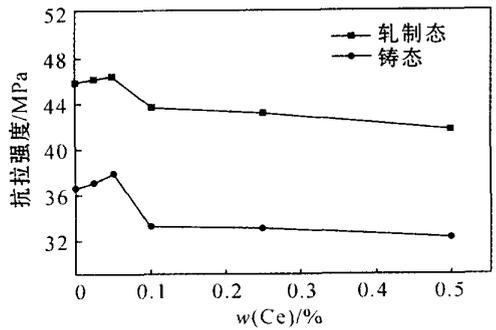


图 3 Ce 含量对合金抗拉强度的影响

Fig. 3 Effect of the content of Ce on the tensile strength of alloys

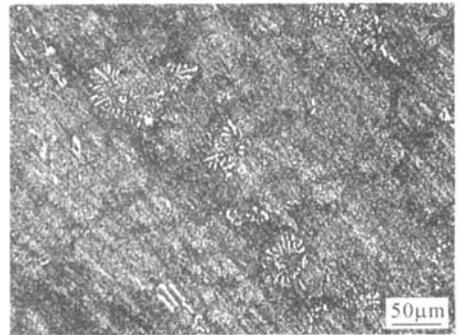


图 4 SnAgCu-0.1Ce 的显微组织

Fig. 4 Microstructure of SnAgCu-0.1Ce solder

Ce 含量对焊料合金延伸率的影响如图 6 所示,从图 6 可以看出,轧制态试样的延伸率随着 Ce 含量的增加逐渐降低,且当 $w(\text{Ce}) > 0.1\%$ 时,延伸率急剧下降.当 $w(\text{Ce}) < 0.1\%$ 时,铸态试样的延伸率随 Ce 含量的增加而增加,当 $w(\text{Ce}) > 0.1\%$ 时,延伸率下降.表明添加微量 Ce 能明显改善铸态焊料的塑

性。Ce对轧制态和铸态合金的延伸率有不同的影响,可能是冷变形加工改变了合金的组织结构,使合金的延伸率呈现出不同的变化趋势。由图6可见,所有试样合金的延伸率都达到了30%以上,可满足工业上对低温焊料延伸率的要求。

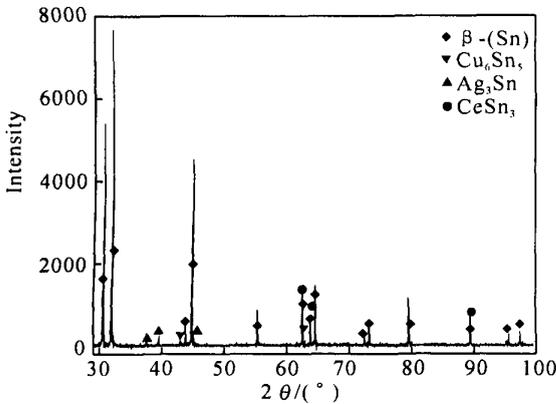


图5 SnAgCu-0.1Ce的XRD图

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of SnAgCu-0.1Ce solder

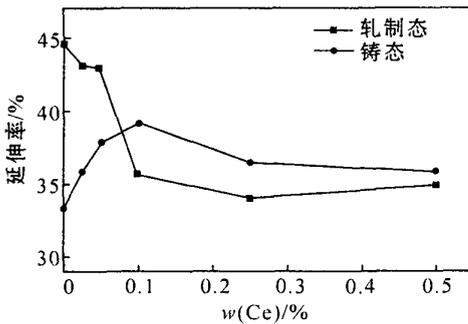


图6 Ce含量对合金延伸率的影响

Fig. 6 Effect of the content of Ce on the elongation of alloys

3 结论

在Sn-Ag-Cu系焊料合金中添加稀土元素Ce改善了合金的润湿性。当 $w(\text{Ce}) < 0.1\%$ 时,Ce在晶界表面偏聚,细化了晶粒,阻碍了Ag和Cu与Sn的

IMCs的形成和长大,改善了焊料合金的强度和延伸率。当 $w(\text{Ce}) > 0.1\%$ 时,在焊接过程中容易产生脆性稀土化合物,影响焊料的性能。当 $w(\text{Ce}) = 0.05\%$ 时,焊料合金的综合性能较佳。

参考文献:

- [1] KATSUAKI S. Advances in lead-free electronics soldering[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2001, 5(1): 55-64.
- [2] 赵越, 杜昆, 胡詠珍. 无铅软钎料的研究[J]. 广东有色金属学报, 1998, 8(2): 99-105.
- [3] REN-KAE. A study of Sn-Bi-Ag (In) lead-free solders [J]. Journal of Materials Science, 2003, 38 (3): 1269-1279.
- [4] 许天早, 王宇, 黄敏. Ce对SnAgCu系无铅焊锡力学性能的影响[J]. 电子工艺技术, 2006, 27(3): 135-138.
- [5] 陈燕, 薛松柏, 吕晓春, 等. 稀土元素Ce对锡银铜无铅钎料显微组织的影响[J]. 焊接学报, 2005, 26(12): 69-73.
- [6] 薛松柏, 陈燕, 吕晓春, 等. 稀土元素Ce对锡银铜无铅钎料润湿性及钎缝力学性能的影响[J]. 焊接学报, 2005, 26(10): 1-4.
- [7] WU C M L, YU D Q, WANG L. Microstructure and mechanical properties of new lead-free Sn-Cu-RE solder alloys[J]. Journal of Electronic Materials, 2002, 31 (9): 928-932.
- [8] 卢斌, 栗慧, 王娟辉, 等. 添加微量稀土元素对Sn-Ag-Cu系无铅焊料性能的影响[J]. 稀有金属与硬质合金, 2007, 35(1): 27-30.
- [9] 王春青, 李明雨, 田艳红, 等. JIS Z 3198无铅钎料试验方法简介与评述[J]. 电子工艺技术, 2004, 25(3): 50-54.
- [10] 长春试验机研究所. GB228-2002金属材料室温拉伸试验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [11] 田蔚, 李秀臣, 刘正堂. 金属物理性能[M]. 北京: 航空工业出版社, 1994: 27-38, 83-86.
- [12] 曾庆衡. 物理化学[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1992: 233-260.
- [13] 陈志刚, 夏志东, 史耀武. 热力学计算在无铅钎料合金设计中的应用[J]. 电子工艺技术, 2002, 23(2): 77-82.
- [14] 徐恒钧. 材料科学基础[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2001: 364-397.

Effect of cerium on the structure and properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder

ZHANG Yu-hang¹, LU Bin², DAI Xian-bin¹, LUO Shi-zhong¹, ZHAO Si-yong¹, SUN Fu-lin¹, GAO Cheng-zhong¹

(1. *Institute of Soldering Material, Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*; 2. *Dept. of Material Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China*)

Abstract: The influence of rare earth element Ce on the conductivities, wetting and mechanical properties of Sn-3.5Ag-0.7Cu solder has been studied. It shows that the doping of Ce has a little effect on the conductivity, but great effect on the wetting and mechanical properties of the Sn-Ag-Cu alloy. The solder has a superior comprehensive performance with the addition of 0.05% Ce.

Key words: lead-free solder; Sn-Ag-Cu alloy; wetting property; rare earth element; surface absorption effect