

文章编号:1673-9981(2009)02-0119-04

密闭型温控器无铅焊接焊剂的研究

周志平¹, 谢湘娜², 刘树灵³

(1. 广州有色金属研究院, 广东 广州 510650; 2. 广东检验检疫技术中心, 广东 广州 510623;
3. 广州市特铜电子材料有限公司, 广东 广州 510660)

摘要:采用无铅焊料焊接温控器时,在无铅焊接焊剂中加入增效剂,可提高活性,克服阻焊性物质对焊接的影响,加入合适的溶剂和复合保护剂,可降低腐蚀量,保证温控参数稳定。

关键词:无铅焊接焊剂; 温控器; 温控参数

中图分类号: TN604

文献标识码: A

某公司原采用 50Sn50Pb 焊料制作制冷器的密闭型温控器,为了环保,现改用无铅焊料(如 99.3 Sn0.7Cu 等)焊接。焊料的改变使焊接温度比原来提高 40~50 ℃。原来采用的焊剂因不适宜在较高的温度下工作,使产品的不合格率大大提高,为此,我们开展了无铅焊接焊剂的研究。

1 焊接对温控器质量的影响

温控器的基本结构是一个密闭系统。工质在内部保持气液平衡,其气压依赖于感温端的温度、工质气体的纯度等因素,波纹管在气压作用下作伸缩运动,达到控制开关的目的。

制作温控器的焊接方法是内钎焊,即将焊锡环和焊剂放入铆接凸台周围,盖上波纹管,用热风加热进行焊接。该焊接工艺有以下特点:(1)升温慢,内部温度梯度大;(2)不易出现过热现象;(3)焊接残留物无法清洗;(4)铆接面的焊接效果无法直接检查。采用无铅焊料后,焊接温度由原来 240 ℃提高至 280 ℃,焊接时间约 30 s。

温控器的主要质量问题是慢性泄漏,即工作介质缓慢地泄漏至大气中,最终导致温控器无法正常工作。对失效产品剖析结果表明,大多数温控器存在明显的焊接缺陷,用肉眼即可观察到缩孔、针孔、边

缘不整齐,甚至裂纹等。在正截面方向观察,发现有焊渣夹杂、空洞、部分未浸润等。缺陷主要分布在中心铆接凸台周围。电子探针微区分析表明,焊接裂缝边缘和未浸润区域含氧量偏高。

温控器另一个重要的质量问题是温控参数的稳定性。温控参数与工质气体的含量及纯度有关。如果焊接残留物(包括活性物质、溶剂、焊渣等)具有较强的反应活性,与系统内部的金属材料(铜、焊锡等)及工质相互作用,会改变系统内部的气体组成,改变压力与温度的对应关系,从而导致设定的开/关温度的波动。

2 焊剂的研究

2.1 焊剂腐蚀的影响

对于温控器这类密闭系统的内钎焊,由于焊后无法清洗,焊剂腐蚀带来的不良影响是明显的。第一,焊接时焊剂对金属基体的腐蚀,增加了焊渣量,夹杂的可能性增大;第二,焊后残留物继续起腐蚀作用,将带来泄漏的隐患,即使不泄漏,也会导致温控参数不稳定。

在处于气液平衡的密闭体系中,当其中气体为单一气体时,此体系的压力与温度有以下对应关系:

$$\log P = BT^{-1} + C \quad (1)$$

收稿日期:2008-07-21

作者简介:周志平(1980-),男,广东五华人,本科。

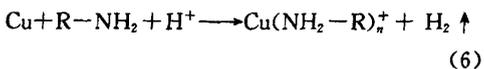
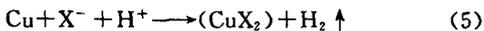
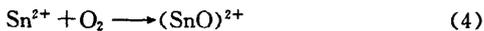
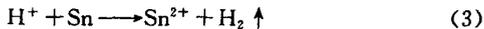
式(1)中: P —压强, T —绝对温度.

如果因化学反应使气体组成发生变化,则此关系也将发生改变.对于理想气体,变化压强遵循以下关系:

$$\Delta P = \Delta nRTV^{-1} \quad (2)$$

式(2)中: Δn 是反应所产生或消耗的气体摩尔数.在标准状态下,1 mmol 气体的体积就有 22.4 mL.由于温控器的体积很小(毫升级),由腐蚀引起的气体量的变化,也就是气压变化,会对温控参数产生重大影响.计算表明:对于 D21 的大规格温控器,如果系统内 0.03 mmol 的金属(相当 2 mg 铜)被腐蚀,那么所产生的气压变化相当于氟利昂 113 在环境温度变化 1℃ 时所产生的压力变化.对于中、小规格温控器,影响就更大了.

焊接残留物中一般含有卤素和酸,某些焊剂还含有有机胺(铵),它们与周围环境中的金属会发生以下的反应:



这些反应有些释放气体,有些消耗气体,均会使体系中气体的组成发生变化,从而引起温控参数变化.

2.2 溶剂的选择

我们研究了不同型号的溶剂对腐蚀量、焊接性能和温控参数的影响,实验结果分别列于表 1 和表 2.由表 1 和表 2 可知,在试验范围内,三种溶剂的焊接性能均比较满意.同时观察到:对于低沸程溶剂 3 号,腐蚀较多地发生在波纹管内顶部,Cu 腐蚀量较大;对于高沸程溶剂 1 号,腐蚀较多地发生在焊锡层.这是由于挥发性活性物质随低沸程溶剂挥发后凝结在波纹管内顶部,随高沸程溶剂较多地保留在底部而引起的.由表 2 可以看出,2 号溶剂对温控参数波动的影响最小.经过反复试验和调整,最后确定采用 2 号溶剂配制焊剂.

2.3 焊剂的选择

2.3.1 中性焊剂(H 系列)

表 1 不同溶剂的焊接残留物

溶剂种类	残留物			
	$m(Cu)$ /mg	$m(Sn)$ /mg	$m(Cl)$ /mg	pH
1 号	1.30	1.61	0.34	5
2 号	0.68	1.95	0.26	5
3 号	0.45	2.16	0.33	5

表 2 溶剂种类对温控参数稳定性的影响

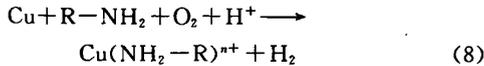
Table 2 Effect of different fluxes on the stability of thermo-static parameters

溶剂种类	出现频率/次					
	0℃	0.1℃	0.2℃	0.3℃	0.4℃	0.5℃
1 号	6	3	4	3	1	1
2 号	3	10	2	2	1	0
3 号	3	7	2	2	3	0

我们研制了不含有有机胺或无机铵离子的中性焊剂.它们的特点是:活性适中,腐蚀性低,焊渣少,焊后残留物腐蚀性低.试验结果表明,这些焊剂对中小规格温控器的焊接效果较好,尤其在黄铜件与紫铜件上,对黄铜基本上无脱锌腐蚀,剖面检查时未发现焊渣夹杂的现象.但对于大规格温控器的焊接,中心铆接凸台的焊接质量差,存在明显的缩孔、针孔,甚至部分未浸润或基本上未浸润.经过反复试验,最后发现镀锡紫铜毛细管的表面存在阻性物质(来源于光亮镀锡残留的微量药剂),在锡/铜界面也存在一些阻焊性物质(可能是镀锡前处理不良引起的).阻焊性物质的分布有随机性.

2.3.2 含胺(铵)焊剂(EF 系列)

含胺(铵)焊剂是含有有机胺或无机铵离子的卤盐,通常呈酸性或微酸性,有较强的活性,能显著改善钎料的浸润力和流动性.试验表明,这类焊剂的助焊能力比中性焊剂强,但在焊接大规格温控器时,中心凸台部分时常出现针孔和缩孔等焊接缺陷.这类焊剂最大的缺点是,在焊接时腐蚀严重,焊渣多,导致夹杂的可能性增大,焊后腐蚀也颇严重.这是由于有机胺或无机铵与铜反应能生成稳定的配位化合物,增强了酸和氧气等对金属的腐蚀.铜的腐蚀可按式(1)进行:



显然,这类焊剂不宜用于密闭系统的内钎焊。

2.3.3 酸性焊剂(EH系列)

为了克服阻焊性物质对焊接的影响,我们考察了焊剂的去膜能力对焊接质量的影响。结果表明,提高焊剂的去膜能力,可有效消除阻焊性物质的影响。酸类物质有较强的去膜能力,但是由于阻焊性物质的性质和存在状态的特殊性,常用酸并不能彻底地消除它们对焊接的影响。即使提高酸类物质的浓度,焊接效果仍不理想。

2.3.4 增效的酸性焊剂(HA系列焊剂)

经过反复试验,我们研制了HA系列焊剂。这类焊剂所含的活性物质具有如下特点:(1)由多组分酸性活性物组合,焊剂的活性温度范围拓宽;(2)增

效剂与活性物质协同作用,对镀锡紫铜毛细管的阻焊性物质有很强的清洗能力;(3)增效剂与活性物质均具有合适的挥发性,焊后残留少。试验表明,HA系列焊剂可大大改善中心铆接凸台的焊接效果。

2.4 保护剂对焊接的影响

在焊剂中加入经过筛选的复合保护剂,在焊接时可大大减轻活性物质对基体的腐蚀而不影响去膜作用,焊后在密闭系统内可继续保护金属不被焊后残留物腐蚀。从温控参数的稳定性和剖开样品中的金属仍保持良好的光泽说明,此复合保护剂的性能是满意的。加入保护剂的各种焊剂的试验结果列于表3。由表3可知,加入保护剂的HA系列焊剂的焊接性能最好。

表3 各种焊剂焊接性能比较
Table 3 Comparison of different fluxes solderability

种类	名称	组成	焊接效果	腐蚀情况
酸型	日产焊剂	酸+保护剂	一般	较轻
	EH系列	酸+保护剂	较好	一般
	HA系列	酸+增效剂+保护剂	好	较轻
胺型	某国产焊剂	酸+胺	较好	严重
	EF系列	酸+胺+保护剂	一般	较严重
中性	H系列	中性焊剂	差	轻微

3 应用效果

用户采用HA-35型焊剂焊接约45万只各种型号的温控器,其检查结果列于表4。由表4可知,漏气的共133只,总不合格率为0.030%。经过仔细检查,在这些漏气的产品中,有些是金属波纹管有裂纹,有些是属于工艺控制的问题,还有部分经重新充气后证明是合格品,真正由焊接引起失效的约占不合格产品的三分之一。

用进口焊剂、某国产焊剂和HA-35三种焊剂分别焊接15~20个样本进行温控参数测试,时间长达一个月,HA-35焊剂焊接的产品的温控参数在一至二周内趋于稳定,稳定后的温控参数波动在0.2~0.4℃以内,明显优于原来所用进口或国产焊剂焊接的产品(波动范围0.8~1.0℃)。

表4 批量试用统计表

Table 4 Statistics for batch testing

月份	产品类型	产量/只	漏气/只	不合格率/%
9	G充气	49559	16	0.032
10	C充气	43800	14	0.032
10	G充气	136200	18	0.013
11	C、G充气	139129	40	0.029
12	C充气	30999	30	0.097
12	G充气	48975	15	0.031
总计		448662	133	0.030

4 结论

所研制的密闭系统无铅焊接焊剂 HA-35 具有下述特点:在焊剂中加入增效剂,使其活性显著提

高,克服了镀锡管的阻焊性物质对焊接的影响,焊接失效率大幅度降低.在焊剂中加入复合保护剂,降低了腐蚀量,这是保证温控参数稳定的关键.在保护焊接质量的前提下,加入合适的挥发性的活性物质、增效剂和适当沸程的溶剂,可使焊后残留量大大降低.

The research of flux for lead-free soldering in obturated thermostat

ZHOU Zhi-ping¹, XIE Xiang-na², LIU Shu-ling³

(1. *Guangzhou Research Institutr of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China*; 2. *Guangdong Inspection and Quarantine Technology Center, Guangzhou 510623, China*; 3. *Guangzhou Special Copper Electronics Co. Ltd., Guangzhou 510660, China*)

Abstract: When thermostat soldered by lead-free flux mixed with synergist, it is effective on raising activity and restraining negative effects of resistant material on the soldering process. Similarly, adding suitable solvent and compound protectant into the flux reduces the erosive effect and stabilizes the thermostatic parameter.

Key words: flux for lead-free soldering; thermostat; thermostatic parameter