

文章编号:1673-9981(2015)02-0001-04

合金元素 Ag 含量对 Sn-Ag-Cu 无铅焊料焊接性能的影响

高瑞军,张宇航,康 宇,韩振峰,孙福林,钟茂山

广东省工业技术研究院(广州有色金属研究院),广东 广州 510650

摘 要:探讨了合金元素 Ag 含量对 Sn-Ag-Cu 无铅合金焊料熔化温度、铺展性及润湿性的影响.结果表明,随着 Ag 含量的增加,Sn-Ag-Cu 合金焊料的熔化温度降低,铺展性和润湿性提高,当 $w(\text{Ag}) \leq 0.5\%$ 时,Sn-0.7Cu 焊料与 Sn-0.5Ag-0.5Cu 焊料的焊接性能十分接近.

关键词:无铅焊料;熔化温度;铺展;润湿

中图分类号:TG11

文献标识码:A

Sn-Ag-Cu 系合金因具有良好的综合性能,而被认为是最具有潜力和最接近实用化的焊料合金体系之一^[1-2].但是在焊料中添加贵金属 Ag,会导致材料成本大幅增加,对焊料需求企业来讲成本控制和无铅环保同样重要.作为电子行业软钎料最早研究和开发的单位广州有色金属研究院^[3-5],在保证焊料合金性能符合要求的前提下,开发出一系列 Ag 含量不同的 Sn-Ag-Cu 系无铅合金焊料,旨在满足不同应用企业对成本控制的要求.

本文选取目前常用于电子行业浸焊和波峰焊的 Sn-Ag-Cu 无铅合金焊料,与 Sn-0.7Cu 二元共晶合金焊料进行对比,探讨 Ag 含量对 Sn-Ag-Cu 无铅焊料焊接性能的影响,为企业选择合适性价比的焊料提供依据.

1 试验方法

1.1 熔炼焊料

熔炼合金焊料所用的原材料分别是纯度 99.99% 的锡块、银粒和无氧纯铜片,为了改善合金焊料的性能添加微量合金化元素 X.在石墨坩埚电

阻炉中进行熔炼,熔炼过程中采用熔盐保护,熔炼温度控制在 400~450 °C.精炼好的合金在 300~350 °C 浇注成所需的试样,空冷至凝固,待用.所配制的不同 Ag 含量的合金焊料成分及其编号列于表 1.

表 1 无铅合金焊料成分

Table 1 The chemical composition of lead-free solder alloy in the experiment

焊料编号	成分 $w/\%$		
	Ag	Cu	Sn+X
1	0	0.7	余量
2	0.5	0.7	余量
3	1.5	0.7	余量
4	3.0	0.7	余量

1.2 熔化温度的测定

采用 STA409PC 差示扫描量热仪(DSC)测定合金焊料的熔化温度.均匀截取焊料约 20 mg,升温速率为 10 °C/min,升温范围为 30~280 °C,试验中采用高纯氩气保护.

1.3 铺展性

按国家标准 GB/T11364—2008《钎料润湿性试

验方法》中的要求进行铺展性试验. 试件为纯铜板, 试验用合金焊料的成分如表 1 所列. 每种焊料制成 5 个试样, 每个试样约为 0.3 g. 助焊剂为广州有色金属研究院研制的无铅助焊剂 NC526. 将制备好的合金焊料试样置于铜板中央, 滴上助焊剂, 在 280 ℃ 下恒温 30 s, 使焊料熔化并在铜板上铺展开, 空冷. 测量每种焊料的平均铺展率, 以此来评价其铺展性.

铺展的焊料高度用测微计或其他适当的工具测量, 根据国标 GB/T11364—2008《钎料润湿性试验方法》中的规定, 按式(1)计算铺展率:

$$S_R=\frac{D-H}{D}\times 100\%$$

(1)

式(1)中: S_R —铺展率, %; H —焊料在铜板铺展后的高度, mm; D —将试验所用合金焊料看作球体时的直径, mm, $D=1.24V^{1/3}$, V —试验中使用的合金焊料的质量/密度, mm³.

1.4 润湿性

按日本工业标准 JIS-Z-3198(无铅钎料试验方法)测量润湿时间和润湿力. 将长方形铜片以设定的速度插入到 250 ℃ 熔融焊料槽中, 当插入深度达到设定值时, 试样静置一定时间后向上提起, 测试完成. 测量过程中, 当试样端部与钎料接触并继续插入时, 试样会受到浮力作用, 随着焊料对母材的逐渐润湿, 浮力逐渐被表面张力抵消, 当合力为零时, 记录的时间称为零交时间 T_0 . 随着测试的进行, 合力值增大, 当合力不再随时间发生变化时, 此刻的润湿力为最大润湿力 $F_{\max}$, 设在最大润湿力 $F_{\max}$ 2/3 处的时间为爬升时间 T_1 .

选用广州有色金属研究院研制的无铅环保助焊剂 NC526 进行润湿性实验. 测量过程如图 1 所示.

2 试验结果与分析

2.1 熔化温度

在相同的焊接温度下, 合金焊料的熔化温度越低, 其铺展性越好. 换言之, 合金焊料的熔点越低, 焊接工艺参数越宽. 对 1~4 号合金焊料分别测其固相线温度 T_s 和液相线温度 T_l , 计算其熔化温度范围 $\Delta T=T_l-T_s$, 实验结果列于表 2.

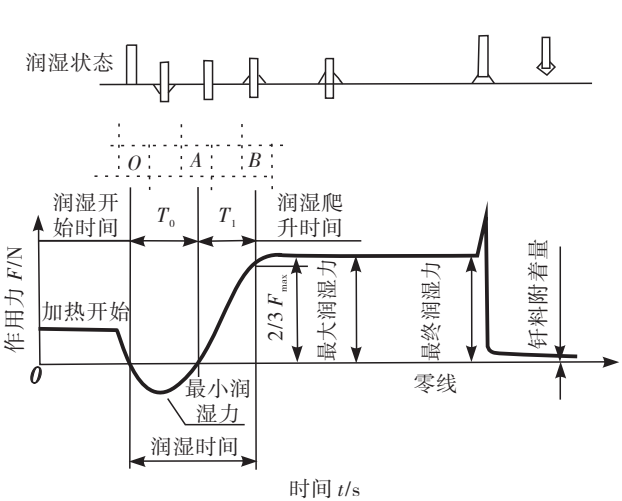


图 1 润湿性测试过程示意图

Fig. 1 The sketch of testing solder on wetting to Cu-base alloy

表 2 试验合金焊料的熔化温度

Table 2 The melting point of lead-free solder alloy				
焊料编号	$w(\text{Ag})/\%$	$T_s/^\circ\text{C}$	$T_l/^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
1	0	226.9	231.6	4.7
2	0.5	224.8	231.2	6.4
3	1.5	216.8	226.7	9.9
4	3.0	215.8	220.4	4.6

由表 2 可知, 在无铅合金 Sn-0.7Cu 焊料中加入 Ag 后, 其 T_s 和 T_l 都低于 Sn-0.7Cu 焊料的 T_s 和 T_l . 随着 Ag 含量增加, Sn-Ag-Cu 合金焊料的固相线 T_s 和液相线 T_l 呈现出下降的趋势. 当 $w(\text{Ag})=3.0\%$ 时, 焊料的熔化温度范围 ΔT 为 4.6 ℃, 与 Sn-0.7Cu 合金焊料的 ΔT 接近.

2.2 铺展性

合金焊料与母材金属接触时, 焊料能否沿母材表面铺展, 取决于焊料对母材表面的附着力和焊料粒子间的内聚力. 当焊料对基体金属(母材)的附着力大于焊料的内聚力时, 焊料就会在基体金属表面铺展开. 此时, 倘若焊料合金与母材金属发生轻微的冶金物理反应, 可促使合金焊料在母材表面的铺展, 同时也能大大提高焊点的可靠性. 但如果合金焊料与母材的反应较剧烈时, 会使焊缝界面的金属间化合物增多, 不利于焊料在母材上的铺展^[6].

焊接时一旦合金焊料在 Cu 母材表面铺展, 界面处就会有金属间化合物 Cu₆Sn₅ 生成, 这时界面反

应就成为部分熔融的合金焊料与 Cu_6Sn_5 作用^[7]. 随着时间延长, 界面处不仅会迅速生成过量的 Cu_6Sn_5 , 甚至还会生成脆性相 Cu_3Sn , 此时熔融焊料还会与 Cu_3Sn 作用. 焊料对 Cu 的铺展性好, 对金属间化合物 Cu_6Sn_5 的铺展性差, 而对 Cu_3Sn 不润湿铺展^[7]. 合金焊料中的 Ag 元素在焊接时会与 Sn 生成金属间化合物 Ag_3Sn , 熔融状态的 Ag_3Sn 粒子以一定的速率随机运动. 在界面附近的 Ag_3Sn 粒子由于热运动而撞击界面, 由于界面具有较高的界面能, 通过吸附作用, 这些粒子被界面俘获, 界面能也随之降低^[8]. 这些 Ag_3Sn 粒子的存在将会抑制金属间化合物 Cu_3Sn 和 Cu_6Sn_5 的过度生成, 所以在焊料中加入 Ag, 会提高合金焊料对 Cu 母材的铺展性.

在 Sn-0.7Cu 合金焊料中添加 Ag 对铺展率的影响如图 1 所示, 不同 Ag 含量焊料在铜板上的铺展如图 2 所示. 由图 1、图 2 可知, 随着 Ag 含量的增加, 焊料的铺展率逐渐提高, 铺展的面积逐渐增大.

其中 Sn-0.7Cu 的铺展性与 Sn-0.5Ag-0.5Cu 十分接近, 说明当 $w(\text{Ag}) \leq 0.5\%$ 时, Ag 元素对合金焊料铺展性的改善效果并不明显. 这给用户选择合适性价比的焊料时可提供参考.

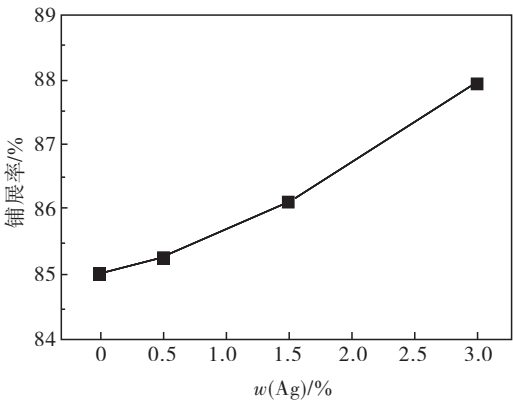


图 2 Ag 含量与合金焊料在铜基体上铺展率的关系
Fig. 2 The relationship of Ag addition in lead-free alloy solder on spreading rate to Cu-base alloy

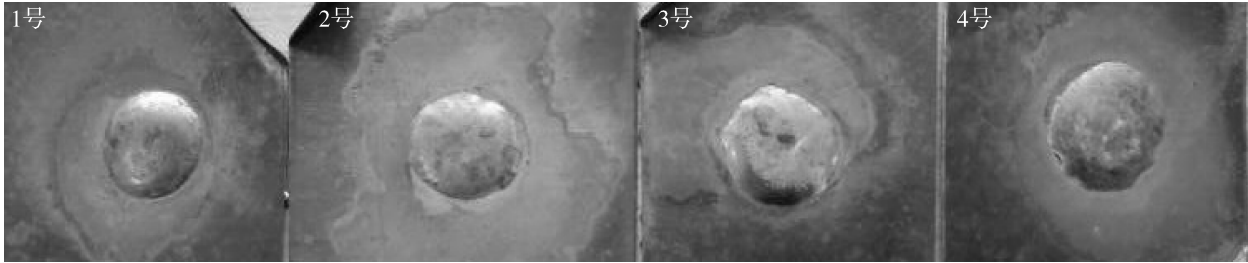


图 3 Ag 含量不同的合金焊料在铜板上的铺展
Fig. 3 The macrograph of soldering point on alloy to Cu-base alloy

2.3 润湿性

参考日本工业标准 JEITA ET-7401(表 3)对润湿实验结果进行评定. 评定参数有零交时间 T_0 、润湿时间 $T = (T_0 + T_1)$ 和最大润湿力 $F_{\max}$, 其中 Sb 是衡量试验稳定性的指标, 这里不做分析讨论.

Ag 含量对合金焊料润湿性的影响如图 4 所示. 由图 4 可知, 不加 Ag 的 Sn-0.7Cu 焊料的最大润湿力最小, $F_{\max} = 3.91 \text{ mN}$, 零交时间最大, $T_0 = 0.98 \text{ s}$, 爬升时间最大, $T_1 = 0.53 \text{ s}$, 符合日本工业化 JEITA ET-7401 润湿性标准. 随着 Ag 含量增加, 合金焊料的零交时间 T_0 和润湿时间 T 逐渐缩短, 最大润湿力 $F_{\max}$ 逐渐增大. 零交时间 T_0 越短, 尤其是针对线路板的焊盘, 焊接时焊料润湿越快完成. 爬升时间 T_1 越短, 波峰焊通孔焊接时焊料爬升并填满整个通孔就越快. 最大润湿力 $F_{\max}$ 越大, 波峰焊通孔焊接中的沾锡量越多, 形成的外露焊点越饱满.

从图 4 中也可看到, Sn-0.7Cu 的润湿行为与 Sn-0.5Ag-0.5Cu 十分接近, 说明当 $w(\text{Ag}) \leq 0.5\%$ 时, 两

表 3 日本工业化 JEITA ET-7401 润湿性标准		
Table 3 The wettability standard: JEITA ET-7401		
工业标准	参数	要求
JEITA ET-7401	零交时间 T_0 (s)	≤ 2.00
	爬升时间 T_1 (s)	≤ 1.00
	$\text{Sb} = (\text{最终润湿力}) / (\text{最大润湿力})$	≥ 0.80
	最大润湿力 $F_{\max}$ (mN)	≥ 2.0

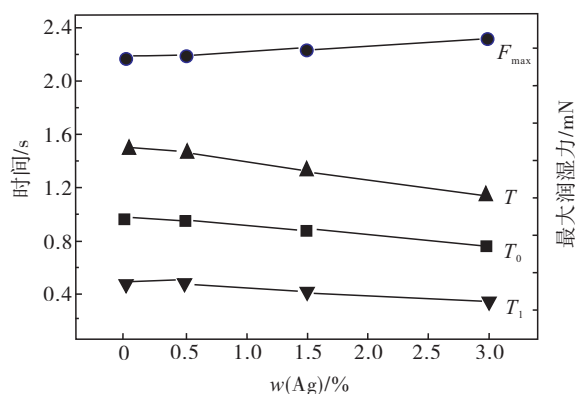


图4 Ag含量与合金焊料在铜基体上润湿性的关系

Fig. 4 The relationship of Ag addition in lead-free alloy solder on wettability rate to Cu-base alloy

种合金焊料的润湿性相差无几。这也为在实际生产中,选择不同焊料制定不同的工艺参数提供依据。

3 结论

随着 Sn-Ag-Cu 合金焊料中 Ag 含量增加,焊料的熔化温度降低,焊料的铺展率提高,润湿时间逐渐缩短,最大润湿力逐渐增大。当 $w(\text{Ag}) = 3.0\%$ 时,焊料的融化温度范围与 Sn-0.7Cu 合金焊料的接近;当 $w(\text{Ag}) \leq 0.5\%$ 时,Sn-0.7Cu 与 Sn-0.5Ag-

0.5Cu 两种合金焊料的焊接性能十分接近。这为用户选择合适性价比的合金焊料提供了依据。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张富文,刘静,杨福宝,等. Sn-Ag-Cu 无铅焊料的发展现状及展望[J]. 稀有金属, 2005, 29(5): 619-624.
- [3] 赵越,杜昆,胡咏珍. 无铅软钎料的研究[J]. 广东有色金属学报, 1998, 8(2): 99-105.
- [4] 张宇航,卢斌,戴贤斌,等. Ce 对 SnAgCu 系无铅焊料合金组织和性能的影响[J]. 材料研究与应用, 2007, 1(4): 295-299.
- [5] 张宇航,戴贤斌,罗时中,等. 适用于铜铝异种金属软钎焊的无铅焊料合金: 中国, 200710026378. 9[P]. 2008-12-03.
- [6] 张宇航,孙福林,周波,等. 一种适用于铜铝异种金属软钎焊的 Sn-Cu-Zn 无铅焊料合金的研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(13): 226-227, 230.
- [7] 杜长华,陈方,杜云飞,等. Sn-Cu、Sn-Ag-Cu 系无铅钎料的钎焊特性研究[J]. 电子元件与材料, 2004, 11(23): 34-36.
- [8] 于大全,段莉蕾,赵杰,等. Sn-3.5Ag/Cu 界面金属间化合物的生长行为研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(5): 532-536.

Effect of Ag concentration on soldering properties of Sn-Ag-Cu lead-free solder alloy

GAO Ruijun, ZHANG Yuhang, KANG Yu, HAN Zhenfeng, SUN Fulin, ZHONG Maoshan

Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510650, China

Abstract: The paper has investigated that different amount of pure Ag are added into Sn-Ag-Cu lead-free solders, and the effect on soldering properties was also discussed. The results show that Ag can improve spreadability and wettability of Cu alloy further. When 0.5% of Ag added, both Sn-0.7Cu and Sn-0.5Ag-0.5Cu solder alloys exhibited similar properties.

Key words: lead-free solder; melting point; spreadability; wettability