维普资讯 http://www.cqvip.com

研究与试制 R & D

Sn-Ag-Cu 系无铅焊锡的力学性能和实用性能

赵小艳，赵麦群，白艳霞，王秀春，王娅辉
（西安理工大学材料科学与工程学院，陕西 西安 710048）

摘要：研究添加稀土 Ce 对 Sn-Ag-Cu 合金的力学性能和实用性能的影响，利用光学显微镜、SEM、EDX 对合金的组织、形貌、成分进行分析。结果表明，在 Sn-Ag-Cu 系无铅焊锡中添加稀土 Ce 可以细化合金组织，使合金成分分布更加均匀；稀土 Ce 的添加可以明显提高合金的延伸率；添加 Ce 后延伸率提高了 6.1 %，从而使力学性能大大提高；适量稀土的加入使焊料与基体结合更加紧密，外观平整，对合金的实用性能有很大提高。

关键词：金属材料；无铅焊锡；稀土 Ce；拉伸性能；实用性
中图分类号：TG425.1 **文献标识码**：A **文章编号**：1001-2028（2006）10-0030-04

Mechanical Properties and Practical Properties of Sn-Ag-Cu Lead-free Solder Alloys

ZHAO Xiao-yan, ZHAO Mai-qun, BAI Yan-xia, WANG Xiu-chun, WANG Ya-hui
(College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Effects on mechanical properties and practicality of Sn-Ag-Cu lead-free solder alloys were investigated by adding a suitable amount of Ce. The microstructure, morphology and compositions of alloys were analyzed by optical microscope, SEM and EDX. The results show that adding a suitable amount of Ce into Sn-Ag-Cu solders would make the structure of alloy fined, and the distribution of alloy structure become more homogeneous. Moreover, addition of Ce can distinctly improve ductility, the elongation ratio enhanced 6.1 % after adding rare earch Ce, then making mechanical properties promoted greatly. The combination between solder alloys and substrate is tighter and the facieses are smoother by adding appropriate Ce, leading to practical properties advanced.

Key words: metallic materials; lead-free solders; rare earth Ce; tensile properties; practical properties

随着电子工业中微细间距器件的发展，组装密度愈来愈高，焊点愈来愈小，而且所承受的力学、电学和热学负荷愈来愈重，对钎料可靠性要求日益提高。传统的锡铅合金的抗蠕变性差，不能满足近代电子工业对可靠性的要求。无铅焊料的开发和应用，不仅对环境保护有利，而且还担负着提高电子产品质量的重要任务[1]。目前研究的无铅钎料合金系列中比较典型的有 Sn-Cu、Sn-Ag、Sn-Ag-Cu(Sb)、Sn-Ag-Bi、Sn-Zn-Bi 等系列合金[2]。而 Sn-Ag-Cu 系合金能够在维持 Sn-Ag 合金良好性能的同时稍微降低熔点，而且该三元合金能够减少所焊材料中铜的溶蚀，因此此系钎料合金以其良好的力学性能以及相对较好的润湿性能被认为是最有潜力的含铅钎料的替代品[3]。

笔者主要是对 Sn-Ag-Cu 系焊料的力学性能及实用性能进行研究，测定稀土对焊料性能的影响，无铅焊料的基本性能（如焊接性能和熔点）等与目前使用的锡铅焊料的基本性能尽可能的一致，在不改变现有工艺技术和生产设备的情况下就可以投入生产。

1 实验

1.1 合金的制备

（1）合金成分的设计（见表 1）

表 1 合金成分设计
Tab.1 Designate composition of solder alloys

编号	合金	w(Sn)/%	w(Ag)/%	w(Cu)/%	w(Ce)/%	w(Pb)/%
1	Sn-Ag-Cu	98.0	1.0	1.0	—	—
2	Sn-3Ag-2.8Cu	94.2	3.0	2.8	—	—
3	Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce	94.1	3.0	2.8	0.1	—
4	Sn-3.5Ag-0.7Cu	95.8	3.5	0.7	—	—
5	Sn-37Pb	63.0	—	—	—	37

收稿日期：2006-07-03 通讯作者：赵麦群
基金项目：陕西省自然科学研究计划项目基金资助(编号：2002E111)
作者简介：赵麦群（1960－），男，陕西户县人，教授，研究方向为新型功能材料。E-mail: zhaomq@mail.xaut.edu.cn ；赵小艳（1980－），女，陕西韩城人，研究生，研究方向为新型功能材料。Tel: (029)82312706；E-mail: zhxy59@sina.com 。

维普资讯 http://www.cqvip.com

（2）合金的称量

所用的原材料均为分析纯 Sn、Ag、Cu、Pb，其纯度均为 99.99 %，所添加的单一稀土为 Ce。按照实验方案所给的成分质量分数称取原材料。

（3）合金的熔炼

在 600 ℃下熔炼合金，并用混合熔盐粉末ζ(LiCl : KCl=1:1.3)保护，以防在熔炼过程中合金被氧化。保温 90 min 后，将合金液浇铸成试样。

1.2 合金的性能测试

（1）拉伸性能测试

拉伸实验所采用试样的标距为φ8 mm×40 mm，如图 1 所示。实验前，试样在 100 ℃下进行 1 h 的退火处理以去除残余应力。实验在 Instron 1341 电液伺服疲劳拉伸试验机上进行，实验温度为 298 K，应变速率为 $1.0\times10^{-3}s^{-1}$。拉伸实验完毕后，在 AMRAY一1000B 扫描电镜下观察断口形貌。

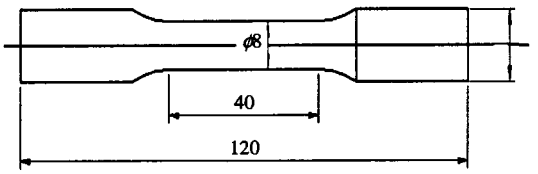


图 1　拉伸性能测试试样示意图

Fig.1　Schematic diagram of tensile testing specimen

（2）实用性能测试

1）材料的准备

合金：Sn-3Ag-2.8Cu、Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce、Sn-3.5Ag-0.7Cu、Sn-37Pb，将焊料合金制成重约 0.2 g，φ5 mm 的圆片试样，用丙酮擦拭，以去除表面污渍。

助焊剂：活性松香。

基板材料：紫 Cu（25 mm×25 mm×0.8 mm）片，纯度为 99.99 %。

#400~#1 000 水砂纸打磨，将打磨好的铜板放在稀 HCl 中清洗 15 s，然后在乙醇中浸泡 15 s，吹干待用。

腐蚀液：ψ[CH_3OH):(HNO_3):(HCL)] = 92:5:3。

2）性能测试

目前的组装主要以通孔插装和表面贴装混合装配为主要形式。因此，合理设计工艺、结构参数、规范生产工艺流程是保证产品质量的根本思想。在组装件的基本构成中元件、电路板和互连焊点三者都关联着电子产品的使用寿命。本实验的实用性测试按照设计示图进行实验。

将试样、铜基板及元器件按图示平稳放入箱式电阻炉中进行钎焊，用松香作助焊剂，焊接温度 245 ℃时，保温 3 min，取出。待其冷却后用丙酮擦拭残留物，吹干。

取与焊接面垂直的截面剖开，用#400~#1 000 水砂纸打磨、抛光，用腐蚀液腐蚀 5 s，进行显微组织观察。利用扫描电镜、能谱分析仪对其界面反应机理及其生成物成分进行分析、确定。

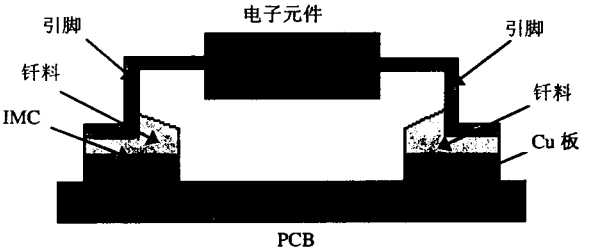


图 2　无铅焊锡的实用性实验示图

Fig.2　Schematic diagram of practicality of lead-free solder alloys

2　结果与分析

2.1 拉伸实验分析

2.1.1　拉伸性能

拉伸性能是材料的基本力学性能。根据拉伸性能可预测材料的其它性能，如抗疲劳、断裂性能[4]。因此在研究新材料，或合理使用现有材料和改善其力学性能时，都要测定材料的拉伸性能。本次试验的拉伸测试结果如图 3 所示。

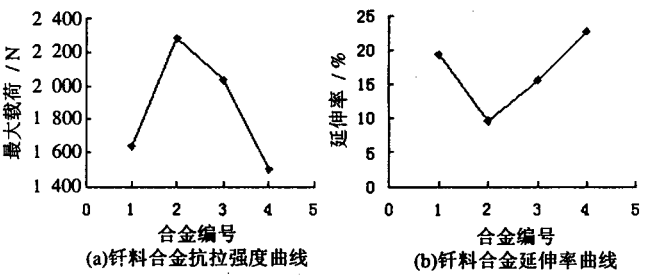


图 3　钎料合金的拉伸性能比较

Fig.3　Comparisons with tensile properties of solder alloys

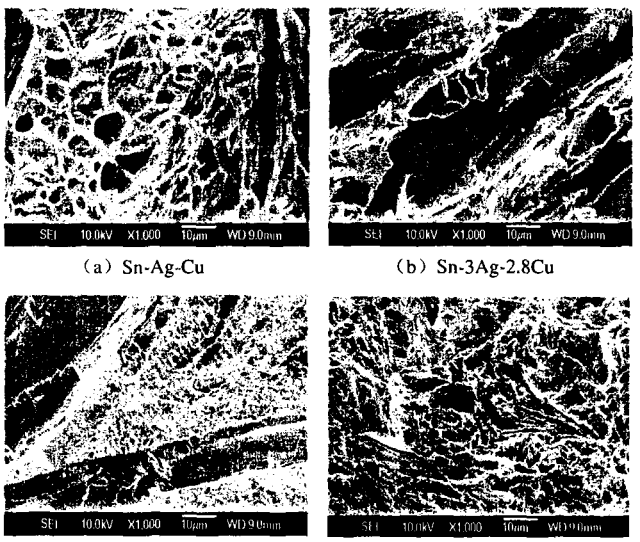
由图可以看出，当 Ag 的含量增加抗拉强度也相应增加，这说明 Ag 的添加可以提高焊料的塑性；但 Ag 含量为 3.5 %时抗拉强度相对降低，这是因为当含 Ag 超过 3.2 %时形成了粗大的 Ag_3Sn 板状初晶，此金属间化合物会降低钎料的强度。稀土 Ce 对 Sn-3Ag-2.8Cu 钎料的抗拉强度影响有限，变化幅度不大，但是对延伸率有较大提高，说明 Ce 的加入改善钎料合金的塑性性能。这是因为 Ce 可以细化晶粒，而晶粒细小，滑移距离短，在障碍物前塞积的位错数目较少，相应的应力集中较小，而且由于相邻晶粒取向不同，裂纹越过晶界有转折，需要消耗更多的能量；晶界对裂纹的扩展有阻碍作用，裂纹能否越过晶界，往往是产生失稳扩展的关键[5]。晶粒越细，晶界越多，阻碍作用越大，使接近晶粒界面处产生了阻碍晶体变形的难变形区。要使其产生滑移，需加较多的力，从而使抗拉强度增加。

2.1.2　断口扫描及分析

断口试样截取后，首先从宏观上看，Sn-Ag-Cu 拉伸试样宏观断口表面比较平齐，色彩灰暗，有纤维状

维普资讯 http://www.cqvip.com

特征；Sn-3Ag-2.8Cu 断口不太平齐，色彩灰暗，而且没有断面颈缩出现，属于解理断口，为脆性断裂；Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 断口表面比较平齐，呈细刺状，较亮，在光线照射下可以看到少许反光的结晶面，试样的断裂面出现了明显颈缩现象；Sn-3.5Ag-0.7Cu 断口有明显的塑性变形，其断裂几乎发生在塑性变形阶段，为韧性断裂。其微观断口扫描如图 4，Sn-Ag-Cu 微观组织有大量韧窝出现，也有部分解理，属于韧性断裂；Sn-3Ag-2.8Cu 具有明显的解理面，属于脆性断裂，而 Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 中既有解理面，也有韧窝，属于混合型断裂，并且 Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 的延伸率比 Sn-3Ag-2.8Cu 提高了 6.10 %；Sn-3.5Ag-0.7Cu 基本上全是韧窝，属于韧性断裂。



（a）Sn-Ag-Cu （b）Sn-3Ag-2.8Cu

（c）Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce （d）Sn-3.5Ag-0.7Cu

图 4 拉伸断口的 SEM 照片

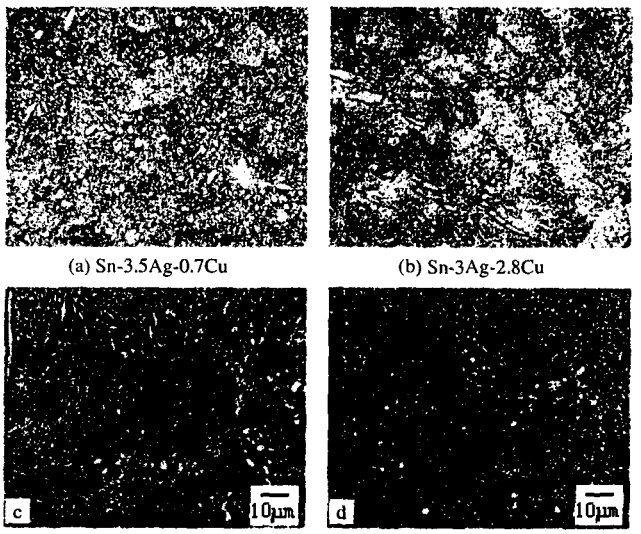
Fig.4 SEM images of stretch fracture

由图可以看到加入稀土以后合金的断裂方式发生了变化，这说明稀土 Ce 的加入使组织细化均匀化，改善了钎料合金的塑性性能，使钎料合金的断裂方式发生了改变，由脆性断裂向韧性断裂转化。微量稀土的加入可以提高焊缝的力学性能，这是由于稀土 Ce 具有很强的亲“Sn”能力[6]，微量的 Ce 优先与 Sn 化合，固溶进 βSn 晶格中，即产生固溶强化[7]，这些优先析出、分布均匀的化合物能够成为进一步结晶的非均质形核中心，使焊缝的组织得到明显的细化，同时一部分 Ce 原子聚集在晶界，产生晶界强化，也减少了焊缝中块状的 Cu_6Sn_5 化合物的数量，改善了焊缝的组织分布，从而使焊缝的力学性能得到提高[8]。

2.2 实用性能分析

2.2.1 微观组织分析

显微组织决定了合金的性能，通过对合金微观组织变化的观察分析，可以推断出合金具有某种特性。图 5 是 Sn-Ag-Cu 系钎料合金及 Sn-Pb 合金的微观组织。（a）图所示的是 Sn-3.5Ag-0.7Cu 的显微组织，为颗粒状的共晶组织，但有粗大的 Ag_3Sn 板状初晶生成，有关资料表明，此金属间化合物对焊锡的可靠性会产生不好影响；（b）图是 Sn-3Ag-2.8Cu 的显微组织，针状组织较多，也有板状晶形成；当向其加入 0.1 %的 Ce 时（（c）图），钎料的组织得到细化，分布更加均匀，同时初生相的形态得到改善；（d）图是 Sn-37Pb 的层片状微观组织，共晶合金中，微细板状的 Sn 相和 Pb 相交互叠层，通过共晶合金形成了在 α-Pb 分散有微细的 Sn 的组织。从显微结构可以看出，Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 的晶粒虽然不如 Sn-37Pb 中的晶粒细小，但要比 Sn-3.5Ag-0.7Cu 和 Sn-3Ag-2.8Cu 好得多。这是因为微量稀土被金属间化合物(IMC)晶界吸收，这种吸收改变了晶体沿不同方向的生长速度，导致晶粒更细小，更均匀。



(a) Sn-3.5Ag-0.7Cu (b) Sn-3Ag-2.8Cu

(c)Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce (d) Sn-37Pb

图 5 钎料合金的微观组织照片

Fig.5 Microstructure images of solder alloys

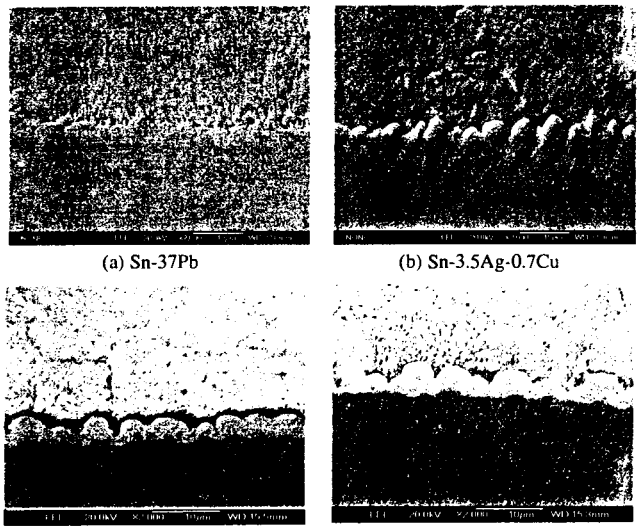
2.2.2 实用性试验的界面组织与分析

（1）界面组织分析

钎料界面微观组织扫描图像如图 6 所示。由(a)图可知 Sn-37Pb 焊料焊层厚度均匀，焊接接缝紧密，基板金属表面的形状变化比较小，大致是平坦的。Sn-Ag-Cu 系合金与铜基板焊接处生成锯齿状金属间化合物，Sn-3.5Ag-0.7Cu 界面层厚度均匀如(b)图所示，(c)图中 Sn-3Ag-2.8Cu 界面层变化不太均匀，而(d)图所示 Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 的厚度更加均匀，焊料与基板结合更加紧密。

Sn-37Pb 焊锡与铜基板焊接处生成的金属间化合物，焊层厚度相对于 Sn-Ag-Cu 系焊锡，厚度更薄些，更均匀些。这是因为 Sn-Ag-Cu 焊锡中含有 90 %以上的 Sn，能够充分与 Cu 基板中的 Cu 元素反应，生成大量的 Cu_6Sn_5，而且，Sn-Ag-Cu 焊锡中原来的 Cu_6Sn_5 也有助于反应层中新生成的 Cu_6Sn_5 的长大[9]。

维普资讯 http://www.cqvip.com



(a) Sn-37Pb　(b) Sn-3.5Ag-0.7Cu

(c) Sn-3.0Ag-2.8Cu　(d) Sn-3.0Ag-2.8Cu-0.1Ce

图 6　钎料界面微观组织的 SEM 照片

Fig.6　SEM images of solder interface microstructure

图 7 是 Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 焊料与 Cu 基板反应生成物的能谱分析图。由该能谱分析可以得出反应层主要是 Cu_6Sn_5。一般在热熔焊的条件下 Cu_3Sn 层非常薄，很难区别，照片能看到的反应层几乎都是 Cu_6Sn_5。有关资料显示，界面层的形态对连接的可靠性影响很大，例如 Cu_6Sn_5 的形成会影响合金的断裂拉伸性能[10]，特别是形成很厚的反应层时，可以认为形成了同尺寸的缺陷，应该尽可能避免。因为反应层是金属间化合物，比较脆，与基板之间的热膨胀系数等性能差别很大，如果长得很大容易产生龟裂[11]。

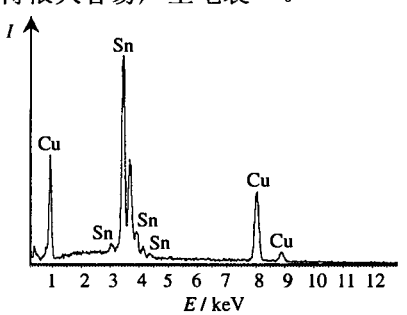
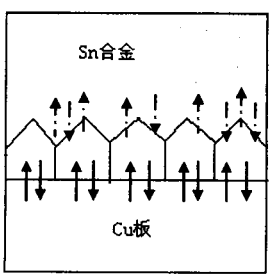


图 7　Sn-3.0Ag-2.8Cu-0.1Ce 焊层组织能谱

Fig.7　EDX spectrum of welding layer microstructure of Sn-3.0Ag-2.8Cu-0.1Ce

（2）钎焊焊接界面的反应机理

图 8 所示的是焊接界面的反应机理示意图[8]。如图所示 Cu 板中的 Cu 原子扩散至熔融的钎料中，与钎料中的 Sn 反应生成 Cu_6Sn_5，随着 Cu 原子的增加会有 Cu_3Sn 化合物出现，这是因为界面金属间化合物中的 Sn 远远多于基体中的 Cu，最初形成的 Cu_6Sn_5 将会转化成 Cu_3Sn。扩散除了在基体中的体扩散之外，也不能忽略沿晶界和界面的扩散。



体扩散　晶界扩散　溶解，析出反应

图 8　Cu/焊锡界面反应时的元素移动

Fig.8　Element migration of Cu/ solder interface reaction

如图 9 分析了钎料与 Cu 之间的反应生成物，由以上分析可知，焊锡的界面反应生成物主要由 η-Cu_6Sn_5、ε-Cu_3Sn 组成，而且 Cu_3Sn 出现在 Cu 板与 Cu_6Sn_5 之间。

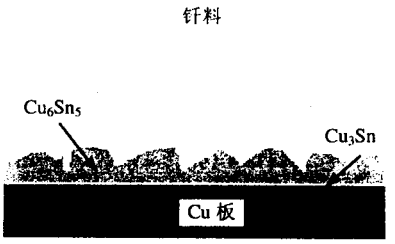


图 9　Sn-Ag-Cu 系钎料和 Cu 板润湿反应示意图

Fig.9　Wetting response sketch of Sn-Ag-Cu system solder and the Cu board

由实用性实验可以得出，稀土 Ce 的加入使钎料合金的组织细化，反应层厚度均匀，比 Sn-3.0Ag-2.8Cu 钎料的实用性能有很大提高。

3　结论

通过对 Sn-Ag-Cu 系钎料合金的拉伸性能及实用性能的研究和分析，可以得出如下结论：

（1）稀土 Ce 的加入可以使钎料合金的组织明显细化，分布更加均匀。

（2）稀土 Ce 对 Sn-Ag-Cu 系钎料合金的延伸率提高了 6.1 %，从而提高了钎料的力学性能。

（3）Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 钎料合金的反应层厚度比 Sn-3.5Ag-0.7Cu 和 Sn-3Ag-2.8Cu 的反应层厚度均匀，焊料与基体结合更加紧密。

（4）虽然 Sn-3Ag-2.8Cu-0.1Ce 与传统的 Sn-37Pb 焊锡相比还有点差距，但是稀土 Ce 的加入对 Sn-Ag-Cu 系钎料合金的实用性能有很大提高。

参考文献：

[1] 顾丕漠. 无铅焊料研发及应用 [J]. 表面贴装世界, 2003, (4): 74－77.
[2] 马鑫, 董本霞. 无铅钎料发展现状 [J]. 电子工艺技术, 2002, 3(2): 49－52.
[3] 张富文. Sn-Ag-Cu 无铅软钎料的发展现状与展望 [J]. 稀有金属, 2005, 29(3): 5.
[4] 郑修麟. 切口强度与断裂韧性 [J]. 机械强度, 1987, (9): 2.
[5] 郑修麟. 材料的力学性能 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2000. 58.
[6] 薛松柏, 陈燕, 吕晓春. Sn-Ce-Me 无铅钎料合金活度相互作用系数的计算及应用 [J]. 焊接学报, 2005, 26(4): 45－47.
[7] 石德珂. 材料的力学性能 [M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2001.
[8] 薛松柏. 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): 3.
[9] 许天旱, 赵麦群, 刘新华. Sn-Ag-Cu 系无铅焊锡成分的优化研究 [J]. 电子元件与材料, 2004, 23(8): 21.
[10] Kim K S, Huh S H, Suganuma K. Effect of intermetallic compounds on properties of Sn-Ag-Cu lead-free soldered joints [J]. J Alloy Compd, 2002, (12): 226.
[11] 菅沼克昭. 无铅焊接技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2002. 37－77.

（编辑：尚木）