

## 低银 Sn-0.45Ag-0.68Cu-X 无铅钎料性能的对比研究

罗虎, 甘贵生, 王怀山, 孟国奇, 王青萌

(重庆理工大学 材料科学与工程学院, 重庆 400054)

**摘要:** **目的** 制备一种新型低银亚共晶 Sn-0.45Ag-0.68Cu-X (SAC-X) 无铅钎料, 并对其综合性能进行探究。**方法** 参照国家标准, 对其漫流性、润湿性及力学性能进行了测试, 并与 Sn-37Pb, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag-0.6Cu 钎料进行了对比。**结果** 4 种钎料漫流性和润湿性大小依次为: Sn-37Pb, Sn-3.5Ag-0.6Cu, SAC-X, Sn-0.7Cu, 其中 SAC-X 钎料铺展率达 78.5%, 润湿时间为 1.3 s, 最大润湿力为 3.18 mN; SAC-X 钎料抗拉强度(40 MPa)与高银 Sn-3.5Ag-0.6Cu 钎料(44 MPa)相差不大, 但延伸率是高银 Sn-3.5Ag-0.6Cu 的 1.89 倍。**结论** 低银 SAC-X 钎料综合性能优良, 与 Sn-3.5Ag-0.6Cu 钎料相差不大。

**关键词:** 低银 SAC-X 钎料; 漫流性; 润湿性; 力学性能

**DOI:** 10.3969/j.issn.1674-6457.2015.02.009

**中图分类号:** TG425

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1674-6457(2015)02-0051-04

### Comparative Experimental Study on Performance of Low-silver Sn-0.45Ag-0.68Cu-X Lead-free Solder

LUO Hu, GAN Gui-sheng, WANG Huai-shan, MENG Guo-qi, WANG Qing-meng

(School of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

**ABSTRACT:** A new type of low-silver hypoeutectic Sn-0.45Ag-0.68Cu-X (SAC-X) lead-free solder was prepared to investigate its integrated performance. The flowing property, wettability and mechanical properties of the new type of solder were tested according to the national standards, and compared with those of Sn-37Pb, Sn-0.7Cu and Sn-3.5Ag-0.6Cu solders. The flowing ability and the wettability of the four typical solders both followed the order of Sn-37Pb, Sn-3.5Ag-0.6Cu, SAC-X and Sn-0.7Cu. The spreading rate of SAC-X solder reached 78.5%, the wetting time was 1.3 s, and the maximum wetting force was 3.18 mN. The tensile strength of SAC-X solder (40 MPa) was close to that of Sn-3.5Ag-0.6Cu solder (44 MPa), but its elongation rate was 1.89 times that of Sn-3.5Ag-0.6Cu solder. Low-silver SAC-X solder had good comprehensive performance, which was close to that of Sn-3.5Ag-0.6Cu solder.

**KEY WORDS:** low-silver SAC-X solder; flowing property; wettability; mechanical properties

高银 Sn-Ag-Cu (SAC) 钎料作为 Sn-37Pb 钎料最具潜力的替代者, 以其优良的综合性能受到各大电子

厂商的亲睐, 但其高成本一直限制它进一步的推广, 为了适应市场需求, 第二代无铅钎料-低银 SAC 钎料

收稿日期: 2015-01-12

基金项目: 重庆理工大学研究生创新基金(YCX2013101, YCX2014215); 重庆理工大学科研启动基金(2012ZD12); 重庆市教委/科技研究一般项目(KJ130813)

作者简介: 罗虎(1990—), 男, 湖南人, 硕士生, 主要研究方向为电子微连接技术与材料。

通讯作者: 甘贵生(1982—), 男, 湖北孝感人, 博士, 讲师, 主要研究方向为微连接材料与技术。

应运而生<sup>[1-2]</sup>。然而,Ag含量减少在降低成本的同时,还会导致钎料熔点升高、润湿性下降、基体组织粗化、力学性能下降等一系列问题<sup>[3-6]</sup>。为了提高低银SAC钎料的性能,国内外学者做了大量研究:万忠华等人<sup>[7]</sup>通过在SAC0805钎料中添加Bi元素,降低了钎料熔化温度,并提高了钎料的润湿性;El-Daly等人<sup>[8]</sup>在SAC105钎料中加入少量的Ni可以抑制Ag<sub>3</sub>Sn的生成,使粗大的初生β-Sn相得到细化;卢斌等人<sup>[9]</sup>在SAC0307钎料中添加0.013%的Ge,提高了钎料抗氧化性能及铺展性。但上述研究只是针对低银SAC钎料的单个性能,对其综合性能的改善尚未进行深入研究<sup>[10-11]</sup>。本课题组研制了低银SAC-X亚共晶钎料,并对其进行了一定的研究<sup>[12-13]</sup>,发现部分性能优异。文中通过对SAC-X, Sn-37Pb, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag-0.6Cu钎料进行对比研究,评价了SAC-X亚共晶钎料的综合性能。

## 1 实验

以纯度为99.95%的锡(质量分数,下同),99.99%电解铜和99.99%银为主原料,分别按质量比98.87:0.68:0.45置入坩埚电阻炉中,在熔盐(KCl:LiCl=1.3:1)保护下加热熔化,再加入一定质量比的X,充分搅拌均匀,在400℃下保温1h后浇注成型即制得Sn-0.45Ag-0.68Cu-X(SAC-X)低银亚共晶无铅钎料。

参照GB/T 11364—1989标准,选用尺寸为30.0mm×30.0mm×0.3mm的紫铜片,质量为(0.17±0.005)g的钎料球及活性松香助焊剂,设定加热温度265℃,铺展时间30s,进行漫流性测试。利用SAT-5100可焊性测试仪,参照日本工业标准JIS-Z3198-4-003,选用尺寸为30.0mm×5.0mm×0.3mm紫铜片及活性松香助焊剂,设定润湿温度为265℃,浸入深度2mm,浸渍时间5s,进行钎料润湿性测试。参照GB/T 228.1—2010标准,采用直径为10mm的拉伸试样,拉伸速度为20mm/min,进行钎料拉伸性能测试。采用试验加载力为25g,保持时间为10s,进行维氏硬度测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 4种钎料的漫流性测试

分别对Sn-37Pb, Sn-0.7Cu, Sn-3.5Ag-0.6Cu和

SAC-X4种钎料做了漫流性试验,其焊点铺展形貌如图1所示。由图可知,Sn-37Pb钎料的铺展面积最大,Sn-0.7Cu钎料铺展最小,且焊点表面颜色灰暗。对于SAC-X钎料,其铺展面积与Sn-3.5Ag-0.6Cu钎料相当,但焊点表面更光亮,铺展形貌更为美观。

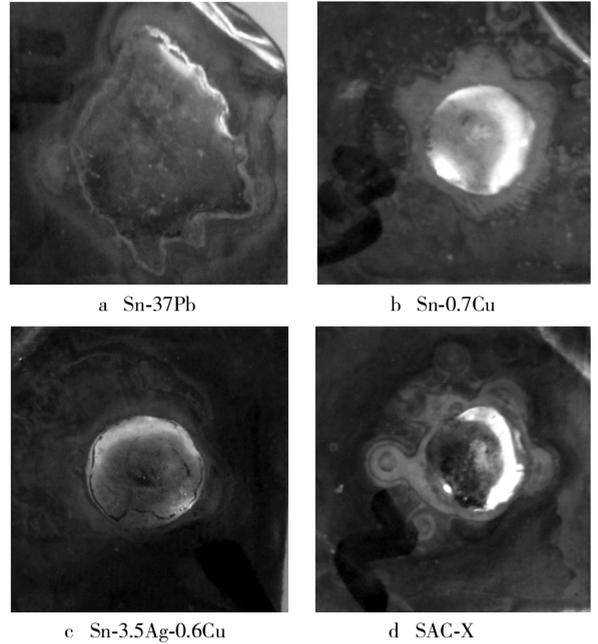


图1 4种钎料的铺展形貌

Fig. 1 Morphology of the four typical solders spreading on Cu

钎料扩展率可用式(1)进行计算<sup>[14]</sup>:

$$\text{扩展率} = \frac{D-h}{D} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $D$ 为钎料球直径; $h$ 为漫流后钎料曲面高度。求得4种钎料的扩展率如表1所示,可以看出SAC-X钎料扩展率虽然与Sn-37Pb钎料还存在一定差距,但比Sn-0.7Cu要好,且与高银Sn-3.5Ag-0.6Cu钎料扩展率相差不大。

表1 4种钎料的扩展率测试结果

Table 1 Test results of extension rates of the four typical solders

钎料	铺展厚度/mm	扩展率/%
Sn-37Pb	0.37	89.8
Sn-0.7Cu	0.86	76.2
Sn-3.5Ag-0.6Cu	0.76	79.1
SAC-X	0.78	78.5

图2所示为4种钎料的显微组织。Sn-37Pb钎料(图2a)主要由粗大的等轴α+β固溶体构成,且漫流性测试时过热度为82℃(Sn-37Pb钎料其熔点为183

℃),所以该钎料流动性好,扩展率最高,达到89.8%。Sn-0.7Cu 钎料(图 2b)组织由粗大的树枝状  $\beta$ -Sn 相与细小的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  组成,且其熔化温度高达 227 ℃,比 Sn-37Pb 高了近 44 ℃(过热度为 38 ℃),所以其扩展率较低,只有 76.1%。Ag 的加入能一定程度上降低 Sn-Cu 的钎料熔化温度,提高钎料润湿性,所以 Sn-3.5Ag-0.6Cu 钎料(图 2c)其扩展率较 Sn-0.7Cu 钎料有一定的改善。SAC-X 低银钎料(图 2d)组织细小,基体弥散分布着大量的第二相 IMC,同时 Ag 含量的降低,钎料的固液相线区间拉大,钎料流动性变差,所以其扩展率相较于 Sn-3.5Ag-0.6Cu 钎料有所降低,但仍然优于 Sn-0.7Cu 钎料。

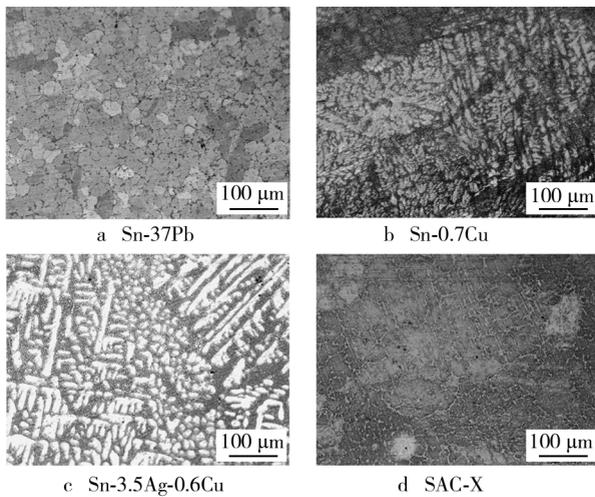


图 2 4 种钎料的显微组织

Fig. 2 Microstructure of the four typical solders

## 2.2 4 种钎料的润湿性

液态钎料在母材上达到润湿平衡时满足 Young 氏方程<sup>[4]</sup>:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-g}} \quad (2)$$

式中: $\sigma_{s-g}$ 、 $\sigma_{s-l}$ 和  $\sigma_{l-g}$ 分别为母材/大气、母材/钎料、钎料/大气界面表面张力。一般选用润湿角  $\theta$  来表征钎料的润湿性,当  $\theta$  越小时,钎料润湿性越好,反之,则润湿性越差。然而,在实际生产中,润湿角  $\theta$  的准确测量是非常困难的。当母材侵入钎料槽时,会受到浮力和润湿力的共同作用,其合力为:

$$F = F_m - F_a = \sigma_{l-g} L \cos \theta - \rho V g \quad (3)$$

可得:

$$\cos \theta = \frac{F + \rho V g}{\sigma_{l-g} L} \quad (4)$$

式中: $F_a$ 为浮力; $F_m$ 为润湿力; $L$ 为样品在弯月面区域的周长; $\rho$ 为钎料密度; $V$ 为侵入钎料中的样品

体积, $g$ 为重力加速度。由式(4)可知,润湿角  $\theta$  的变化与合力  $F$  的变化存在着直接关系,即钎料润湿性也可用合力  $F$  来表征。可焊性测试仪即是通过测量润湿时合力  $F$  的大小,来确定钎料润湿行为的仪器。所得润湿曲线中润湿时间  $t_2$ (样品与熔融钎料接触的时刻到合力为零的时刻)及润湿力  $F_1(2/3F_{\max})$  为衡量润湿性的主要指标。润湿时间越短,说明润湿越迅速,润湿力越大,则钎料对母材的润湿程度越大。

图 3 与表 2 分别为 4 种钎料的润湿曲线及其润湿数据。可以看出,由于 Sn-37Pb 钎料具有最大的过热度(82 ℃),在该润湿温度下钎料表面张力小,流动性最好,所以其润湿时间最短,只有 0.9 s;Sn-0.7Cu 钎料的过热度最小,只有 38 ℃,钎料表面张力相对较大,所以其润湿性最差,润湿时间长达 1.86 s,为 Sn-37Pb 钎料的 2 倍;由于 Ag 能一定程度上增大了钎料的过热度,降低了表面张力,Sn-3.5Ag-0.6Cu 钎料与 SAC-X 钎料润湿时间相差不大,分别为 1.23 s 和 1.3 s,是 Sn-37Pb 钎料的 1.4 倍。最大润湿力也服从相似规律,但几种钎料的最大润湿力相差不大。润湿力最大的为 Sn-37Pb 钎料,为 3.28 mN,最小的 Sn-0.7Cu 钎料的润湿力也达到了 3.18 mN。

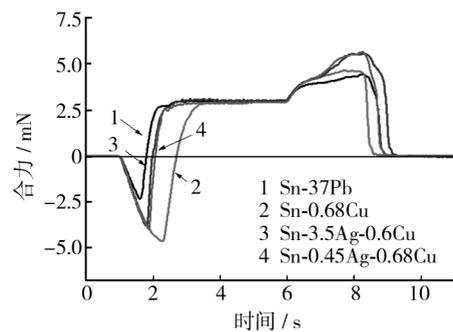


图 3 4 种钎料的润湿曲线

Fig. 3 The wetting curves of the four typical solders

表 2 4 种钎料润湿平衡试验结果

Table 2 Wetting data of the four typical solders

钎料名称	润湿平衡 达到时间/s	最大润 湿力/mN
Sn-37Pb	0.90	3.28
Sn-0.7Cu	1.86	3.18
Sn-3.5Ag-0.6Cu	1.23	3.27
SAC-X	1.30	3.20

## 2.3 4 种钎料的力学性能

由于人们对电子产品要求的提高,钎焊点不仅得

具有电气连接的作用,同时还得具有机械连接的作用。4种钎料的力学性能如表3所示,Sn-37Pb钎料具有很好的塑性,其断后伸长率达到了48.4%,但其抗拉强度却只有32 MPa; SAC-X钎料的抗拉强度(40 MPa)与高银Sn-3.5Ag-0.6Cu钎料(44 MPa)相差不大,而其断后伸长率为46.4%,是高银Sn-3.5Ag-0.6Cu的1.89倍,并与Sn-37Pb钎料相差不大。由于Sn-37Pb钎料主要由 $\alpha+\beta$ 固溶体构成,Sn-37Pb钎料硬度较低,仅为12.6 HV。Sn-0.7Cu钎料具有粗大的树枝状 $\beta$ -Sn相基体组织,基体中分布着细小的 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 组织,一定程度上提高了钎料的硬度。Sn-3.5Ag-0.6Cu具有最高的硬度(17.2HV),这是由于Ag的加入,能促进 $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 的生成, $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 与 $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 弥散分布在钎料基体中,对基体起到弥散强化的作用,从而大大的提高了钎料的硬度。对于SAC-X钎料,由于X的加入,使钎料基体组织细化,均匀分布着细小的IMC弥补了一部分由于Ag含量降低所造成的硬度下降。

表3 4种钎料的力学性能

Table 3 Mechanical properties of the four typical solders

钎料	抗拉强度 /MPa	断后伸长率 /%	维氏硬度 /HV
Sn-37Pb	32	48.4	12.6
Sn-0.7Cu	38	25.2	13.4
Sn-3.5Ag-0.6Cu	44	24.6	17.2
SAC-X	40	46.4	14.6

### 3 结论

1) 4种钎料漫流性和润湿性大小依次为: Sn-37Pb, Sn-3.5Ag-0.6Cu, SAC-X, Sn-0.7Cu。SAC-X钎料铺展率达到78.5%,与Sn-3.5Ag-0.6Cu钎料相差不大,且焊点成形更为美观、光亮;其润湿时间为1.3 s,最大润湿力为3.18 mN,与高银Sn-3.5Ag-0.6Cu钎料相差不大。

2) SAC-X钎料抗拉强度(40 MPa)与高银Sn-3.5Ag-0.6Cu钎料(44 MPa)相差不大,维氏硬度为14.6 HV,但其延伸率为46.4%,为高银Sn-3.5Ag-0.6Cu的1.89倍。

#### 参考文献:

[1] A-Mi Y, JAE W J, JONG H L, et al. Tensile Properties and Thermal Shock Reliability of Sn-Ag-Cu Solder Joint with Indium Addition[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechn-

ology, 2012, 12(4): 3655—3657.

[2] HUA F A Y. Pb-free Solder Challenges in Electronic Packaging and Assembly [C]//53rd IEEE Proceedings, 2003: 58—63.

[3] 张宇鹏, 万忠华, 许磊, 等. 元素掺杂的低银 SAC 无铅钎料综合性能研究[J]. 材料工程, 2010(10): 100—104.

ZHANG Yu-peng, WAN Zhong-hua, XU Lei, et al. Study on Properties of Low-silver Lead-free Solder Alloys with Alloy Element Doping[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(10): 100—104.

[4] PANDHER R, LAWLOR T. Effect of Silver in Common Lead-free Alloys [C]//Proceedings of the SMTA International Conference, 2008.

[5] CHE F X, ZHU W H, POH E S W, et al. The Study of Mechanical Properties of Sn-Ag-Cu Lead-free Solders with Different Ag Contents and Ni Doping Under Different Strain Rates and Temperatures [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 7(1): 215—224.

[6] SHNAWAH D A, SABRI M F M, BADRUDDIN I A. A Review on Thermal Cycling and Drop Impact Reliability of SAC Solder Joint in Portable Electronic Products [J]. Microelectronics Reliability, 2012, 52(1): 90—99.

[7] 万忠华. 低银 SnAgCu 系无铅钎料的研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2011.

WAN Zhong-hua. Investigations on Low Ag Content Sn-Ag-Cu Lead-free Solder Alloys [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011.

[8] EL-DALY A A, HAMMAD A E, FAWZY A, et al. Microstructure, Mechanical Properties and Deformation Behavior of Sn-1.0Ag-0.5Cu Solder after Ni and Sb Additions [J]. Materials & Design, 2013, 43: 40—49.

[9] 卢斌, 朱华伟, 黄欢. Ge 对 Sn-0.3Ag-0.7Cu 基无铅钎料抗氧化性影响 [J]. 热加工工艺, 2009, 38(7): 7—9.

LU Bin, ZHU hua-wei, HUANG Huan. Effect of Ge on Oxidation Resistance of Sn-0.3Ag-0.7Cu Lead-free Solder [J]. Hot Working Technology, 2009, 38(7): 7—9.

[10] LIU X, WANG L, WANG J, et al. Effects of Ce Addition on Properties of Sn-0.3Ag-0.7Cu Low-Ag lead-free Solder [C]//11th International Conference on IEEE, 2010: 176—180.

[11] RIZVI M J, CHAN Y C, BAILEY C, et al. Effect of Adding 1wt% Bi into the Sn-2.8Ag-0.5Cu Solder Alloy on the Intermetallic Formations with Cu-substrate during Soldering and Isothermal Aging [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 407(1): 208—214.

[12] 甘贵生, 杜长华, 许惠斌, 等. 纳米 Ni 颗粒对时效过程中钎焊界面组织的影响 [J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(11): 3196—3201.

- Explain the Basis [M]. Beijing: China Water & Power Press, 2010.
- [6] 王华倩. 大型通用有限元分析软件—ANSYS[J]. 计算机辅助设计与制造, 1998(12):16—18.  
WANG Hua-qian. Large Finite Element Analyse Software-ANSYS[J]. Computer Aided Design and Manufacturing, 1998(12):16—18.
- [7] KETELAAR C. ANSYS; Engineering Software with the Design and Analysis Answers[J]. Struct Anal Syst, Software, Hredware, Capability, Compat, Appl Syst, 1986, 1(11):31—39.
- [8] 桑楠. ANSYS 软件参数化建模研究[J]. 拖拉机与农用运输车, 2006, 33(6):81—82.  
SANG Nan. Research on Parameterized Modeling by Software of ANSYS[J]. Tractor & Farm Transporter, 2006, 33(6):81—82.
- [9] KIM H J, KANG B Y. Effect of Microstructure Variation on Weld Metal Cold Cracking of HSLA-100 Steel[J]. ISIJ International, 2003, 43(5):706—713.
- [10] KIM K. Factors Controlling Cold Crack Susceptibility of Weld Metal [C] // First International Conference on Advanced Structure Steels, Tsukuba, Japan, 2002:121—122.
- [11] SEO J S, KIM H J, RYOO H S. Microstructure Parameter Controlling Weld Metal Cold Cracking [J]. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 2008, 27(2):199—202.
- [12] 巩子天纵, 李萍, 薛克敏, 等. 液压支架柱窝有限元分析及结构优化[J]. 精密成形工程, 2012, 4(6):118—122.  
GONG Zi-tian-zong, LI Ping, XUE Ke-min, et al. Finite Element Analysis and Structure Optimization of Hydraulic Support Prop Nest[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2012, 4(6):118—122.
- [13] 梁醒培, 王辉. 基于有限元法结构优化设计: 原理与工程应用[M]. 北京: 清华大学出版社, 2010.  
LIANG Xing-pei, WANG Hui. Structure Optimization Design Based on Finite Element Method: the Principle and Engineering Application [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2010.
- [14] BENDSOE M P, KIKUCHI N. Generating Optimal Topologies in Structural Design Using a Homogenization Method [J]. Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1988, 71:197—224.
- [15] 王学文, 杨兆建, 段雷. ANSYS 优化设计若干问题探讨[J]. 塑性工程学报, 2007, 14(6):181—184.  
WANG Xue-wen, YANG Zhao-jian, DUAN Lei. About Some Optimization Design Problems of ANSYS [J]. Journal of Plasticity Engineering, 2007, 14(6):181—184.
- [16] 俞茂宏, 彭一江. 强度理论百年总结[J]. 力学进展, 2004, 34(4):529—560.  
YU Mao-hong, PENG Yi-jiang. Advances in Strength Theories for Materials Under Complex Stress State in the 20th Century [J]. Advances in Mechanics, 2004, 34(4):529—560.
- [17] 曹方梅. ZY8800/22/45D 型液压支架有限元分析及强度优化[D]. 成都: 电子科技大学, 2008.  
CAO Fang-mei. ZY8800/22/45D Type Hydraulic Support of Finite Element Analysis and Strength Optimization [D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2008.
- [18] MT/T 556—1996. 液压支架设计规范[S].  
MT/T 556—1996. Design Specification for Hydraulic Support [S].

(上接第 54 页)

- GAN Gui-sheng, DU Chang-hua, XU Hui-bin, et al. Effect of Ni Nanoparticles on Soldering Interfacial Microstructure during Aging Treatment [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(11):3196—3201.
- [13] 甘贵生, 杜长华, 许惠斌, 等. 纳米颗粒复合钎料搅拌辅助低温钎焊接头力学性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(11):2416—2420.  
GAN Gui-sheng, DU Chang-hua, XU Hui-bin, et al. Mechanical Property for the Soldering Joints of Nano-Particle Composite Solder with Low-Temperature Stir Soldering [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2013, 42(11):2416—2420.
- [14] 杜长华, 陈方. 电子微连接技术与材料[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008.  
DU Chang-hua, CHEN Fang. Electronic Micro-connection Technology and Materials [M]. Beijing: China Machine Press, 2008.