

# SnAgCu 系无铅钎料合金力学性能及钎焊性能研究

许天旱<sup>1,2</sup>, 金志浩<sup>2</sup>, 王党会<sup>1</sup>

(1. 西安石油大学, 陕西 西安 710065)

(2. 西安交通大学, 陕西 西安 710049)

**摘要:** 利用光学显微镜、扫描电子显微镜 (SEM) 和能谱分析仪 (EDX) 及 Instron 电液伺服疲劳拉伸试验机, 对 SnAgCu 系无铅钎料合金的力学性能和钎焊性能进行了研究。结果表明, 适量的稀土元素 Ce 的添加显著地延长了 Sn3Ag2.8Cu 钎焊接头在室温下的蠕变断裂寿命, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 钎焊接头的蠕变断裂寿命超过 Sn3Ag2.8Cu 钎料的 9 倍; 同时, 使 Sn3Ag2.8Cu 合金的延伸性能也得到了显著改善, 伸长率达到 15.7%; Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 与铜基板的扩散层厚度比 Sn37Pb 厚, 但是比 Sn3Ag2.8Cu 薄。

**关键词:** SnAgCu 系; 无铅钎料合金; 拉伸性能; 蠕变断裂寿命; 钎焊性能

中图分类号: TG40

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)08-1462-05

Sn-Pb 合金具有优异的综合性能, 如: 低熔点、易操作, 并且与铜及其合金具有良好的润湿作用<sup>[1-3]</sup>。因此, 在钎焊方面得到了广泛的应用。众所周知, 含铅钎料对人体和环境都是有害的, 因此, 越来越多的学者致力于无铅钎料的研究<sup>[4-7]</sup>。

目前, 研究较多的无铅合金系列主要包括: Sn-Ag 系、Sn-Cu 系、Sn-Ag-Cu 系、Sn-Zn 系、Sn-Bi 系及 Sn-In 系等。在这些合金中, Sn-Ag-Cu 系因其优异的润湿性和较好的力学性能成为最有前景的含铅钎料的替代品。然而, 该合金系较差的延展性和较短的蠕变断裂寿命限制了其使用。为解决这个问题, 引入了微量的稀土元素。稀土元素因其独特的性质, 在材料和冶金领域得到广泛的应用。如 Sn-9Zn 共晶合金因添加 0.05% 的稀土, 晶粒得到明显的细化<sup>[8]</sup>; Sn-Ag-Bi 合金因为添加微量稀土, 其拉伸性能和抗疲劳性能得到了明显的改善<sup>[9]</sup>。

本实验主要研究微量稀土 Ce 对 Sn-Ag-Cu 钎料合金的拉伸性能和蠕变性能的影响, 并将其扩散层厚度和 Sn37Pb 合金及 Sn3Ag2.8Cu 做了对比。同时, 将 3 种钎料合金通过超音速雾化器雾化为粉末, 利用该粉末配制成钎料膏, 比较了其扩散层的厚度。

## 1 实验

实验所用合金分别为: Sn37Pb、Sn3Ag2.8Cu、

Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce, 制备方法在以前的文献中已经详细说明<sup>[10]</sup>, 合金成分如表 1 所示。

表 1 实验合金成分

| Table 1 Composition of the alloys (wt%) |        |    |       |       |     |
|---|--------|----|-------|-------|-----|
| Element                                 | Sn     | Pb | Ag    | Cu    | Ce  |
| Sn3Ag2.8Cu                              | 94.2   | -  | 3     | 2.8   | -   |
| Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce                        | 94.101 | -  | 2.997 | 2.797 | 0.1 |
| Sn37Pb                                  | 63     | 37 | -     | -     | -   |

实验所用的 Sn37Pb、Sn3Ag2.8Cu、Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 粉末是利用自制的超音速雾化器制备<sup>[11]</sup>。雾化过程中采用的雾化介质为氮气, 雾化压力为 0.7 MPa, 导液管外径为 7 mm, 内径为 3 mm, 合金过热度为 250 °C。为了保证实验数据可比性, 粉末采用自动过筛方式, 使粒度均匀一致, 过筛网孔尺寸为 74 μm。振动频率设置为 10 Hz, 过筛时间为 10 min。

**显微组织观察:** 用侵蚀液 (体积比 CH<sub>4</sub>O:HNO<sub>3</sub>:HCl=93:5:2) 进行侵蚀, 利用 XJL-03 型金相显微镜分析合金显微组织, 利用 AMRAY-1000B 型扫描电镜和能谱仪对化合物的成分进行分析。

**蠕变断裂寿命试验:** 接头搭接面积为 2 mm×2 mm, 母材为紫铜片, 将厚度为 0.1 mm 的钎料薄带剪成 2 mm×2 mm 的方形, 夹在两片铜片之间, 用夹具固定好后置于电阻炉中, 300 °C 保温 10 min。试样制作好后, 利用卡具进行组配及装卡。温度为 25 °C, 载

收到初稿日期: 2008-07-31; 收到修改稿日期: 2009-05-25

基金项目: 西安石油大学陕西省材料加工工程重点学科项目; 西安石油大学青年基金(2005-47)

作者简介: 许天旱, 男, 1971 年生, 博士生, 讲师, 西安石油大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710065, 电话: 029-88382539, E-mail: xutianhan@xsyu.edu.cn

荷为 8.75 MPa, 并由自动计时器记录试样断裂时间。断裂后在 AMRAY-1000B 扫描电镜下对断口进行分析, 观察其断口形貌。

拉伸试样的标距为 50 mm, 直径为 8 mm, 室温条件下, 在 Instron 电液伺服疲劳拉伸试验机上进行。在 298 K 获得拉伸强度和断裂伸长率, 应变速率选择  $1.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 在 AMRAY-1000B 扫描电镜下观察断口形貌。

钎焊接头显微组织观察试验: 基板选择厚度 1 mm 紫铜板, 钎料合金试样加工成  $\Phi 12 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$  圆片。粉体试样制成钎料膏, 是由雾化粉末和免清洗助焊剂按质量比 9:1 配制。取用钎料膏质量为 0.2 g。Sn3Ag2.8Cu、Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 合金试样钎焊炉温设定为 250 °C, Sn37Pb 合金试样炉温设定为 220 °C, 时间均为 10 min。Sn3Ag2.8Cu、Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 粉体试样炉温设定为 280 °C, Sn37Pb 粉体试样炉温设定为 260 °C, 时间均为 8 min。取与钎焊面垂直的截面来观察, 并用侵蚀剂(HCl:HNO<sub>3</sub>=3:1)侵蚀, 然后用 BX51 金相显微镜观察合金试样扩散层的组织, 用 AMRAY-1000B 扫描电镜观察粉末试样扩散层的组织, 并检测扩散层厚度。

## 2 结果及分析

### 2.1 组织分析

图 1 为钎料合金试样的显微组织照片。从图 1 中可以看出, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 钎料组织相对于 Sn3Ag2.8Cu 组织明显更细, 且分布更均匀。这一方面是因为稀土为表面活性元素, 微量稀土容易被金属间化合物的晶界吸收, 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<sup>[12]</sup>; 另一方面是因为 Ce 原子较大, 易聚集在晶界, 影响 Sn 原子的扩散, 从而也抑制了 Ag<sub>3</sub>Sn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 晶粒的长大, 因此组织得到细化。据文献<sup>[13]</sup>报道, 添加微量稀土 La 可降低 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 金属间化合物的长大驱动力。因为稀土 La 与稀土 Ce 具有相似的物理及化学性质, 因此, 可以推断出

获得更细的组织, 是因为微量稀土 Ce 的添加, 降低了金属间化合物 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 的长大驱动力。图 1c 所示为 Sn37Pb 的显微组织, 灰色相为共晶相, 黑色相为富 Pb 相, 白色相为富 Sn 相, 晶粒大小介于 Sn3Ag2.8Cu 和 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 之间。从图 1b 看出, 适量稀土的添加能够明显地细化合金的显微组织。图 2 所示为其 SEM 照片。发现有许多 1~2 μm 的白色小颗粒聚集在一起, 以网状形式镶嵌在黑灰色基体上, 同时, 还可以观察到 5~6 μm 的圆盘状、或四角状、或树叶状的黑色片状组织。通过能谱分析, 确认呈网状聚集的白色小颗粒为 Ag<sub>3</sub>Sn 金属间化合物, 黑色片状组织为 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 金属间化合物, 灰色的基体相为三元共晶组织 Ag<sub>3</sub>Sn + Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> + β(Sn)。从图中可以看出, Ag<sub>3</sub>Sn 晶粒比 Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> 更细小, 这是因为 Sn 的原子半径与 Ag 的原子半径的比值小于 Sn 的原子半径与 Cu 的原子半径的比值, 相比之下 Ag 固溶于 Sn 中更难些, 因此 Sn 中固溶的 Ag 更少些, 导致 Ag<sub>3</sub>Sn 晶粒不易长大<sup>[13]</sup>。从图 2 中没有观察到 Ce 相, 这说明, Ce 元素已经均匀弥散分布于合金组织中。这从添加更多稀土元素, 组织中出现块状含稀土的金属间化合物也能得到证明<sup>[14]</sup>。

### 2.2 蠕变断裂寿命分析

图 3 为钎焊接头蠕变断裂寿命。由图 3 中可以看出, 添加适量稀土后接头的室温蠕变断裂寿命得到了显著的提高, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 的室温蠕变断裂寿命超过 Sn3Ag2.8Cu 的 9 倍。这是因为稀土 Ce 的添加, 增强了钎料和基体的润湿, 同时因为稀土 Ce 的添加, 使得钎料组织得到细化, 致使钎焊焊缝组织细小均匀, 降低了晶界处的应力集中, 从而会阻碍孔洞的形核, 有利于延迟裂纹的起裂和扩展, 从而提高了蠕变断裂寿命<sup>[15]</sup>。

蠕变试样的断口组织如图 4 所示。发现 Sn3Ag2.8Cu 和 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 的断口均为韧性沿晶断裂, 同时有少量细小裂纹。从图 4a 断口可以看出, Sn3Ag2.8Cu 韧窝粗大, 平均直径超过 15 μm。而 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 的断口(图 4b), 断面完全呈现韧

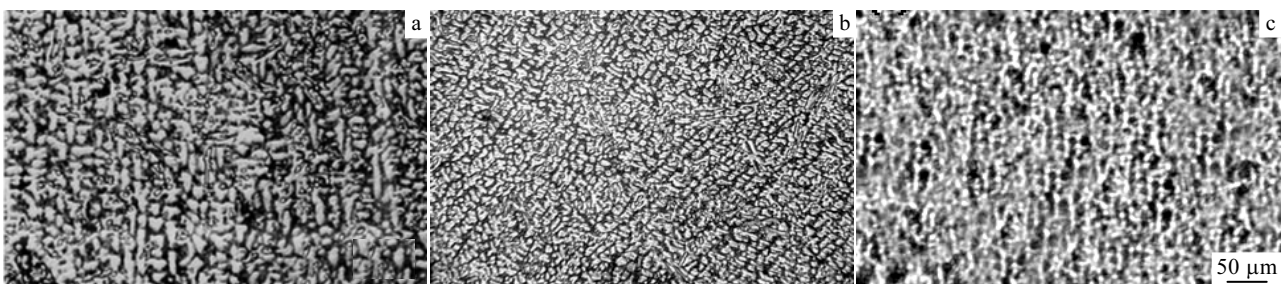


图 1 钎料合金试样的显微组织

Fig.1 Microstructures of solder alloy samples: (a) Sn3Ag2.8Cu, (b) Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce, and (c) Sn37Pb

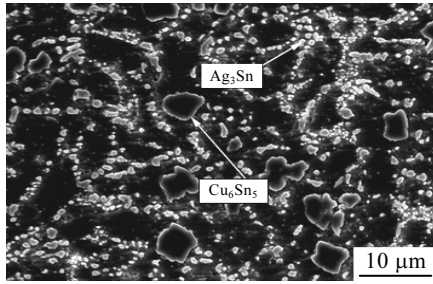


图 2 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 合金的 SEM 照片  
Fig.2 SEM image of Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce alloy

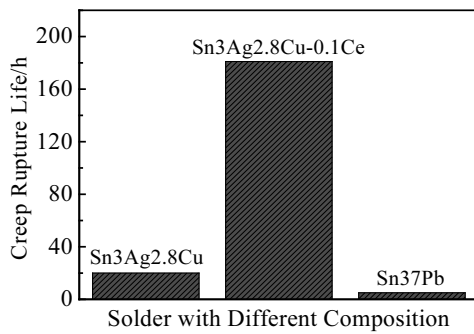


图 3 钎焊接头蠕变断裂寿命  
Fig.3 Creep-rupture life of brazing joints

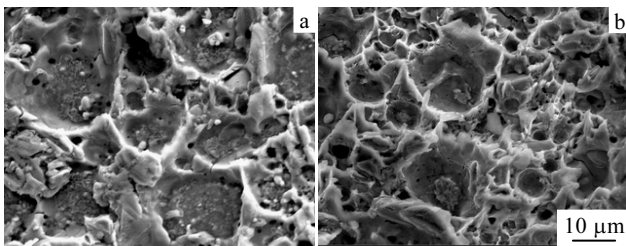


图 4 蠕变断裂试样的微观形貌  
Fig.4 Microstructures of creep-rupture samples: (a) Sn3Ag2.8Cu and (b) Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce

性组织，韧窝深而密，韧窝平均直径不足 7 μm，韧窝深度也明显超过 Sn3Ag2.8Cu。这是因为添加稀土元素后，合金组织得到显著细化所致。在相同载荷下，连接面积越大，材料所承受的应力越小，材料的寿命越长。而且对于相同材料来说，蠕变断裂寿命通常与应力具有对数关系，因此导致蠕变断裂寿命显著提高。

### 2.3 拉伸性能分析

表 2 为钎料合金的拉伸试验结果。从表中可以看出，Sn3Ag2.8Cu-Ce 合金的拉伸性能相对于 Sn3Ag2.8Cu 合金明显得到改善，伸长率达到 15.7%，比 Sn3Ag2.8Cu 钎料合金伸长率提高约 60%，强度增加不是很明显，不到 14%。伸长率的增加主要是因为添加稀土后，合金的组织得到明显细化，在受到拉伸力的作用下，不

表 2 钎料合金的拉伸试验结果

| Alloy                  | Tensile strength/MPa | Elongation/% | Elastic modulus/MPa |
|------------------------|----------------------|--------------|---------------------|
| Sn3Ag2.8Cu             | 35.66                | 9.6          | 7631                |
| Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce       | 40.58                | 15.7         | 8415                |
| Sn37Pb <sup>[16]</sup> | 50.31                | 38.0         | 5656                |

易产生应力集中，孔洞不易形核和聚合。至于抗拉强度的增加，一方面是因为稀土细化了组织，另一方面是因为稀土原子尺寸大，聚集于晶界，易阻碍位错的运动，因此，抗拉强度增强<sup>[8]</sup>。尽管稀土使 Sn3Ag2.8Cu 钎料的抗拉强度提高有限，但伸长率却得到明显改善，超过美国 NCMS 标准中焊料的伸长率应大于 10% 的要求<sup>[17]</sup>。从表 2 中还可看出，弹性模量变化不大。这是因为材料的弹性模量主要取决于键的结合方式和原子间结合力的大小，而材料的成分和组织对它的影响不大。图 5 为钎料合金拉伸试样的宏观断口及微观组织照片。从图中可以看出，通过添加微量稀土 Ce，钎料合金的韧性增强，宏观断裂由脆性、韧性混合断裂转变为韧性断裂。从断面形貌来看，不含 Ce 的试样拉伸断口比较平整，有极明显的光泽度，如图 5a 宏观照片所示。其微观组织如图 5c 所示，可以看出，有大量短而弯曲的撕裂棱，白色网状韧窝约占 2/3，板状解理约占 1/3，属于准解理断裂。加入微量稀土后拉伸试样宏观断口不平整，色彩灰暗，有纤维状特征，且可见明显缩颈，如图 5b 宏观照片所示。其微观组织如图 5d 所示，可见浓密的韧窝，而且很均匀。这些韧窝是试样在拉应力作用下所产生的微孔长大并聚合的结果，也是 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 无铅钎料合金的伸长率得

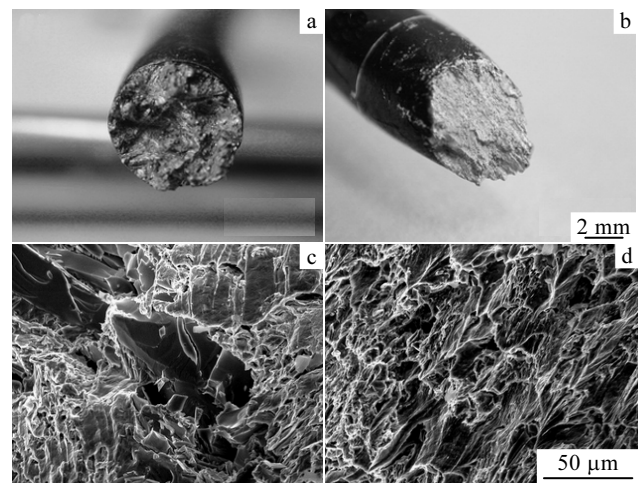


图 5 拉伸试样的宏观断口形貌及微观组织  
Fig.5 Macrophotos (a,b) and microstructures (c,d) of tensile samples: (a,c) Sn3Ag2.8Cu and (b,d) Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce

到显著改善的原因。

#### 2.4 扩散层厚度分析及比较

Sn3Ag2.8Cu 及 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 合金 (及钎料膏粉末) 与铜基板的钎焊接头显微组织与 Sn37Pb 合金 (及钎料膏粉末) 与铜基板的钎焊接头显微组织具有明显的区别, 如图 6 所示。从合金或粉体与铜基板的扩散层可以看出, Sn3Ag2.8Cu 钎料合金与铜基板焊接处生成锯齿状金属间化合物, 扩散层厚度为  $4.2\ \mu\text{m}$  左右 (图 6b); Sn37Pb 钎料合金与铜基板焊接处生成的金属间化合物扩散层相对于 SnAgCu 钎料合金厚度更薄、更平滑, 约为  $1.3\ \mu\text{m}$  (图 6a); Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 钎料合金与铜基板焊接处生成的金属间化合物扩散层厚度居中, 约为  $2.8\ \mu\text{m}$  (图 6c)。Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 与 Cu 基板的焊接层厚度大于 Sn37Pb, 因为 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 钎料合金中含有 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  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , SnAgCu-0.1Ce 钎料中原来的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  有助于扩

散层中新生成的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  长大。但是 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 扩散层厚度小于 Sn3Ag2.8Cu, 这是因为合金含有微量稀土元素, 更易氧化, 影响了合金液的扩散, 同时 Ce 元素更易亲和 Sn, 也影响 Sn 和铜基板之间生成  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 。利用雾化粉体制成钎料膏的焊接接头如图 6d、6e、6f 所示。焊接接头扩散层厚薄排序同钎料合金, 利用 Sn3Ag2.8Cu 粉末配制的钎料膏扩散层厚度最厚, 利用 Sn37Pb 粉末配制的钎料膏扩散层厚度最薄, 利用 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 粉末配制的钎料膏扩散层厚度居中。从图 6e 中可以看出, 利用 Sn3Ag2.8Cu 钎料膏焊接的扩散层附近组织更粗大, 可以看到许多粒状的  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  和棒状的  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 。Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 钎料膏焊接的扩散层附近组织更细小, 如图 6f 所示。这对于保持焊接点的强度和减少蠕变断裂寿命都是有利的。而 Sn37Pb 钎料膏焊接的扩散层附近可以看到大块的多孔状富 Pb 相, 它会影响 Sn37Pb 钎料膏焊接接头的蠕变断裂寿命。

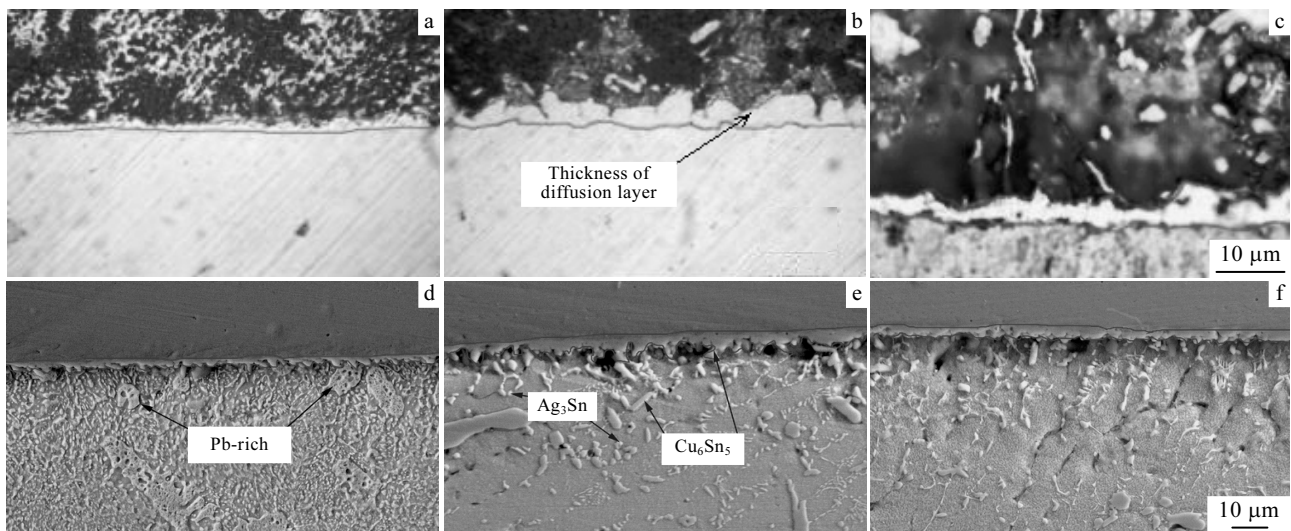


图 6 焊接接头显微组织及 SEM 照片

Fig.6 Microstructures and SEM images of solder joints: (a) Sn37Pb alloy, (b) Sn3Ag2.8Cu ally, (c) Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce alloy, (d) Sn37Pb powder, (e) Sn3Ag2.8Cu powder, and (f) Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce powder

### 3 结 论

1) 适量稀土 Ce 的添加显著延长 Sn3Ag2.8Cu 钎焊接头室温蠕变断裂寿命, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 的蠕变断裂寿命达到 Sn3Ag2.8Cu 的 9 倍以上。

2) Sn3Ag2.8Cu 和 Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 钎焊接头的蠕变断口均为韧性断口, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 蠕变断口韧窝与 Sn3Ag2.8Cu 相比, 更密、更深。

3) 微量稀土 Ce 的添加能够显著提高

Sn3Ag2.8Cu 钎料的伸长率, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 伸长率达到 15.7%, 比 Sn3Ag2.8Cu 的伸长率提高约 60%。

4) Sn3Ag2.8Cu 钎料合金与 Cu 基板的扩散层厚度最大, 约为  $4.2\ \mu\text{m}$ , Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 次之, 约为  $2.8\ \mu\text{m}$ , Sn37Pb 最小, 仅有约  $1.3\ \mu\text{m}$ 。

5) 钎料膏与钎料合金扩散层厚度排序相同, Sn3Ag2.8Cu 最厚, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 次之, Sn37Pb 最薄, Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce 扩散层附近的组织较 Sn3Ag2.8Cu 更细小, 这对于保持焊接点的强度和改

善蠕变断裂寿命是有利的。

#### 参考文献 References

- [1] Suganuma K. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2001, 5: 55
- [2] Yu D Q, Zhao J, Wang L. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2004, 376: 170
- [3] Huang M L, Wu C M L, Lai J K L *et al.* *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2000, 11(1): 57
- [4] Xu Tianhan(许天旱), Zhao Maiqun(赵麦群), Liu Xinhua(刘新华). *Electronic Components and Materials*(电子元件与材料)[J], 2004, 23(8): 14
- [5] Ahat S. *Journal of Electronic Materials*[J], 2001, 30(10): 1317
- [6] Shiue R K, Tsay L W, Lin C L *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2003, 38: 1269
- [7] Kim Y S, Kim K S, Hwang C W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2003, 352: 237
- [8] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T. *Journal of Electronic Materials*[J], 2002, 31(9): 921
- [9] Xia Zhidong, Shi Yaowu, Chen Zhigang. *Journal of Materials Engineering and Performance*[J], 2002, 11(1): 107
- [10] Zhao Xiaoyan, Zhao Maiqun, Cui Xiaoqing *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2007, 17(4): 805
- [11] Xu Tianhan(许天旱), Zhao Maiqun(赵麦群), Di Xiaobo(鄢晓波) *et al.* *Materials Review*(材料导报)[J], 2005, 19(4): 128
- [12] Xia Zhidong, Chen Zhigang, Shi Yaowu *et al.* *Journal of Materials Science*[J], 2002, 31(6): 564
- [13] Anderson I E, Cook B A. *Journal of Electronic Materials*[J], 2002, 31(11): 1166
- [14] Xu Tianhan(许天旱), Wang Yu(王宇), Huang Min(黄敏). *Electronics Process Technology*(电子工艺技术)[J], 2006, 27(3): 135
- [15] Wu C M L, Yu D Q, Law C M T *et al.* *Journal of Electronic Materials*[J], 2002, 31(9): 928
- [16] Chen Zhigang, Shi Yaowu, Xia Zhidong. *Journal of Electronic Materials*[J], 2003, 32(4): 235
- [17] Shi Yaowu(史耀武), Xia Zhidong(夏志东). *Electronics Process Technology*(电子工艺技术)[J], 2001, 22(4): 139

## Study on Mechanical Property and Solder ability of SnAgCu System Lead-free Solder Alloy

Xu Tianhan<sup>1,2</sup>, Jin Zhihao<sup>2</sup>, Wang Danghui<sup>1</sup>

(1. Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

(2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** The mechanical property and solder ability of SnAgCu system lead-free solder alloys were studied by means of optical microscopy, scanning electron microscopy(SEM), energy dispersive X-ray(EDX) and Instron electrohydraulic servo fatigue tensile tester. The results indicate that proper quantities of Ce can remarkably prolong the creep-rupture life of the Sn3Ag2.8Cu brazing joint at room temperature, and the creep-rupture life of the Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce brazing joint is 9 times or more than that of the Sn3Ag2.8Cu; meanwhile, the elongation of the Sn3.0Ag2.8Cu-0.1Ce solder alloy is also obviously improved even up to 15.7%; the intermetallic layers of the Sn3Ag2.8Cu-0.1Ce with copper plate are thicker than that of Sn37Pb, but thinner than that of Sn3Ag2.8Cu.

**Key words:** SnAgCu system; lead-free solder alloy; tensile property; creep-rupture life; solder ability

Biography: Xu Tianhan, Candidate for Ph. D., Lecturer, College of Materials Science and Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, P. R. China, Tel: 0086-29-88382539, E-mail: xutianhan@xsyu.edu.cn