



# 无铅钎焊材料的研究

吴小俊, 童彦刚

(重庆大学 机械工程学院, 重庆 400044)

**摘要:**介绍了无铅钎料开发和应用上存在的一些问题和基本要求,通过分析国内外Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Zn、Sn-In 几大合金系无铅钎料的合金元素、微观组织、润湿性、熔点、腐蚀行为等方面,逐一阐述了近几年来无铅钎料的研究动态和发展趋势,以期在今后无铅钎料开发和应用提供一些有益指导。

**关键词:**无铅钎料;焊接;发展

**中图分类号:**TG454

**文献标识码:**C

**文章编号:**1001-2303(2008)01-0077-04

## Current research of lead-free solder

WU Xiao-jun, TONG Yan-gang

(School of Mechanical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** Problems and basic demands on Lead-free solder research and application were pointed out in this paper. The main lead-free solder series of Sn-Ag, Sn-Bi, Sn-Zn and Sn-In were introduced in detail in domestic and abroad, including alloy elements, microstructure, wettability, melting point, corrosion behaviour etc. Expected to give some guidance for development and application of lead-free solder in future.

**Key words:** lead-free solder; weld; development

## 0 前言

自20世纪90年代以来,对环境友好的技术开始为人们所重视,这其中就包括无铅钎料的开发和应用。传统的锡铅钎料已广泛用于设备及电子产品的钎料中,重金属Pb对人类和环境的危害作用日益显著。世界各国都已经开始限制含Pb制品的销售,欧盟于2006年7月1日起已经全面禁止含Pb等6种有毒物质的电子设备的流通,我国信息产业部等部门联合发布的《电子信息产品污染控制管理办法》也于2007年3月起实施。

目前世界上对无铅焊料的研究主要集中在Sn-Ag、Sn-Bi、Sn-Zn、Sn-In等二元或三元无铅钎料体系。对焊接质量要求高的,如汽车及军用产品,可采用Sn-Ag-Cu钎料,可添加或不添加Sb;对焊

接质量中等要求的,如工业电子或通信电子产品,可采用Sn-Ag-Cu或Sn-Ag钎料;对焊接质量要求低的,如电视、音响设备、办公设备等,可采用Sn-Ag-Cu(Sb)及Sn-Ag、Sn-Cu、Sn-Ag-Bi等钎料。如果单纯考虑可焊性,能替代SnPb共晶钎料的无铅焊料较多,但是各系列无铅焊料与锡铅钎料相比,也各有优缺点。

## 1 无铅钎料开发的基本要求

替代锡铅合金的无铅钎料,必须具有良好的润湿性能,且其熔化温度范围较窄,并具有低熔点和导电性能,同时成本较低。理想的无铅钎料应满足以下基本要求<sup>[1-3]</sup>:

(1)无毒性。某些在考虑范围内的替代元素,如Cd,本身也是有毒的。而对于Sb,其毒性只发生在熔点630℃以上,如果改变毒性标准的话,也可以认为是无毒的。

收稿日期:2007-01-24;修回日期:2007-07-28

作者简介:吴小俊(1982-),男,湖北武汉人,在读硕士,主要从事焊接质量分析与控制的研究。

(2)钎焊性能应与锡铅合金钎料接近。尽量使用无铅钎料熔点接近 SnPb 共晶温度 183 °C,且熔化温度间隔越小越好。因为 SnPb 钎料在长期使用过程中,已形成了一套完整的生产工艺。如果新的无铅钎料的钎焊工艺能保持不变,则有利于缩短工艺试验时间和节省设备投资费用。

(3)良好的润湿性。新开发的无铅钎料润湿性不低于或至少等同于 SnPb 钎料,良好的润湿性可以提高钎焊的可靠性。

(4)良好的物理性能。无铅钎料的力学性能如抗拉强度、延伸率、抗热疲劳性能、金属学组织的稳定性、抗蠕变性应不低于锡铅钎料。钎料物理性能如导电、导热、热膨胀系数等也应不低于锡铅钎料。

(5)易于加工成型。无铅钎料能被加工成各种合金形式,如手工焊和用于修补的焊丝、用于钎料膏的焊料粉、用于波峰焊的焊料棒。而某些合金的加入则使得钎料难以被加工成各种形状,如钎料中  $w(\text{Bi})$  含量增加导致合金变脆而不能拉拔成丝。

(6)良好的抗腐蚀性能。

(7)合理的成本价格而且供应满足长期需求。从两方面考虑,某些元素如 In 和 Bi,储备较少,只能作为微量添加成分。无铅钎料的市场价格如表 1、表 2 所示。

表 1 目前无铅钎料中替代合金元素的价格相对值

| 元素   | Pb  | Zn  | Sb  | Cu  | Sn  | Bi   | In    | Ag    |
|------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-------|-------|
| 相对价格 | 1.0 | 2.0 | 2.7 | 4.0 | 6.9 | 19.0 | 339.0 | 225.0 |

表 2 世界可用无铅钎料资源 /1 000t

| 元素   | Sn    | Ag   | Bi   | Cu    | Sb    | In   | Ga    | Zn  |
|------|-------|------|------|-------|-------|------|-------|-----|
| 世界用量 | 16.10 | 1.35 | 0.40 | 800   | 7.82  | 0.01 | 0.003 | 690 |
| 世界产量 | 24.10 | 1.50 | 0.80 | 1 020 | 12.23 | 0.02 | 0.008 | 760 |
| 剩余产量 | 8.10  | 0.15 | 0.40 | 220   | 4.41  | 0.01 | 0.005 | 70  |

(8)替代合金应该可循环再生的。若将表 1 中 4~5 种以上的元素加入到无铅焊料配方中,则可能使循环在再生过程复杂化,并且增加成本。

## 2 几种主要的合金系无铅钎料的成分组织和性能

目前,已开发出的无铅钎料在总体性能上与传统 SnPb 钎料性能差距较大,总体来说存在着替代金属价格高、熔点过高、润湿性差、钎焊接头可靠性差等缺点,尚无一种无铅钎料可以完全替代传统的锡铅钎料。下面将就目前主要的 4 种合金系无铅钎料的开发现状逐一加以介绍。

### 2.1 Sn-Ag 系无铅钎料

Sn-Ag 系无铅钎料在电子工业中的使用潜力较大,其力学性能良好,可焊性良好,热疲劳可靠性高。国内外无铅钎料的研究也主要集中在 Sn-Ag 系列上,并通过添加 Bi、In 和 Cu 等降熔元素来获得综合性能更好的无铅焊料。

Sn-3.5Ag 室温组织主要由  $\beta$ -Sn 和  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  组成<sup>[4]</sup>,由于 Ag 原子的弥散强化使得接头可以承受较大的应力和应变,其共晶合金的熔点为 221 °C,Sn-Ag-Cu 合金的最低熔化温度约为 217 °C,加入 Sb 并不能明显降低其液相线,加入量多反而会提高其液相线,所以 Sn-Ag 系合金中的含  $w(\text{Cu})$  和  $w(\text{Sb})$  都是相当少的<sup>[5]</sup>。为了进一步降低其熔点,In 是很理想的元素,Sn-2.8Ag-20In 钎料的熔化温度就较为合适。加 Bi 也可以降低 Sn-Ag 合金的熔点,Bi 的增加使 Sn-Ag-Bi 合金的液相线缓慢下降,但固相线的下降很快<sup>[6]</sup>。

Sn-Ag 系钎料物理性能与 Sn-Pb 接近,钎焊接头的抗蠕变性甚至高于 Sn-Pb 钎料的接头抗蠕变性,并且当应变较大时,其抗等温疲劳性能良好,而在低应变下,其抗等温热疲劳性能不如锡铅合金共晶合金<sup>[7]</sup>。共晶合金的剪切强度在 20 °C~60 °C 之间约为 25~50 MPa<sup>[8]</sup>,与 Sn-37Pb 共晶合金相近,当钎料加入较高含量的 Bi 情况下,延伸率降低。

S.M.L.Nai 等人<sup>[9]</sup>将不同质量分数(0~0.07%)的多壁纳米碳管成功地与 95.8Sn-3.5Ag-0.7Cu 钎料合成新型的复合无铅钎料。挤压出的钎料在物理性能、热性能和机械性能上都有明显特征。随着纳米碳管含量的增加,复合钎料相应密度下降,改善润湿性。而复合钎料的熔点不发生改变,可以保证现有的钎焊工艺对该复合钎料的适用性。热力学分析同样表明,随着强化相的加入,钎料的热膨胀系数下降,但是其铺展性却有所降低,因此该钎料的研究还待进一步深入。

Sn-Ag 系钎料的价格高于 Sn-Pb 钎料,约为锡铅钎料价格的 3 倍<sup>[10]</sup>。

### 2.2 Sn-Bi 系无铅钎料

Sn-Bi 合金的共晶成分是 Sn-42Bi,熔点 139 °C,Bi 作为合金元素添加到 Sn 中,随 Bi 含量的增加,可在很大程度上降低钎料的熔点<sup>[11]</sup>,并能改善钎料的润湿性能和抗拉强度<sup>[12]</sup>,钎料的韧性与疲劳寿命降低,同时 Bi 的表面氧化严重,导热导电性变差,因而其含量受到控制。Sn-Bi 合金对于高应变速率比较

敏感,在高应变速率下延展率低;在低应变速率下,韧性和抗等温疲劳性能却相当好。室温下抗蠕变能力不如锡铅合金,但当温度达到 65 ℃以上时,抗蠕变性能却高于锡铅合金钎料。

美国贝尔实验室和 M.McCormack 和 S.Jin 等人研究发现,Sn-Bi 合金中少量 Ag 的加入,对共晶二元合金的熔化温度范围几乎没有影响<sup>[13]</sup>,理论计算表明,含  $w(\text{Ag})=0.3\%$  的组成物的共晶点接近 Sn-Bi 二元合金,并且熔点也接近,熔点范围窄(小 10 ℃);另一方面,少量 Ag 的加入大大提高了二元 Sn-Bi 共晶钎料的韧性,降低了钎料对应变速率的敏感性,钎料的可使用性提高<sup>[14]</sup>。

Fleton 等人<sup>[15]</sup>研究了在 Sn-Bi 共晶和 60Sn-40Bi 焊料中分别加入  $w(\text{Cu})=1\%$ 、 $w(\text{Zn})=1\%$ 、 $w(\text{Sb})=1\%$  后,对在 Cu 上铺展面积的影响。发现加入 Zn 会大大降低铺展面积,这与 Zn 对金属间化合物形成的影响有关;而加入少量的 Cu 或 Sb 却影响不大,这使得 Sn-Bi-1Cu 焊料的开发成为可能。

### 2.3 Sn-Zn 系无铅钎料

共晶 Sn-9Zn 合金的熔点是 198 ℃,与 SnPb 合金的熔点很接近,是锡铅合金的理想替代品之一<sup>[16]</sup>。而 Xiuqin Wei 等人<sup>[17]</sup>通过热分析研究了一系列 Sn-Zn 合金( $w(\text{Zn})=2.5\% \sim 9.0\%$ )非平衡熔化行为,在 Cu 基底上的润湿性和铺展试验表明亚共晶 Sn-6.5Zn 优于 Sn-9Zn。相对 Sn-Pb 而言,Sn-Zn 具有更好的机械性能,但由于它易氧化、易腐蚀,一直未对它做广泛研究,随着钎焊工艺的改进和无氧条件下焊接的发展,Sn-Zn 钎料的浮渣和润湿性能等问题已不再是一个瓶颈问题<sup>[18-19]</sup>,同时除了工艺方面的不断改进,国内外在成分优化方面也进行了大量研究。

Sn-Zn 系钎料的一个主要缺点是:由于 Zn 的存在,带来合金的氧化及抗腐蚀性差、氧化皮、焊膏的保存期等问题。而 Ag 可提高 Sn-Zn 钎料的抗腐蚀性,在  $w(\text{Ag})$  含量低的情况下,对钎料的熔化特性影响不大。Sn-Zn-Ag 系典型合金是 Sn-1.0Zn-3.5Ag。在 Sn-1.0Zn-3.5Ag 合金中由于 Zn 固溶于 Ag,从而降低了合金潜在的腐蚀性。在不提高熔点的情况下,M.McCormack 等人还发现,添加 Zn 有利于提高 Sn-Ag 焊料的抗热疲劳性,因为 Zn 几乎不固溶于 Sn,大部分溶于 Ag,并利于产生细小弥散的析出物,其微观结构稳定。当  $w(\text{Zn})=1\%$  时,效果最好。但 Ag 的价格非常昂贵,在以后批量生产时将大大增加无铅钎料的成本。

在一些实际应用中,Sn-Zn 熔点仍然偏高,加入元素 In 可有效降低 Sn-Zn 熔点,与 SnPb 熔点相当。Sn-9Zn-10In、Sn-9Zn-5In 这两种合金的抗蠕变性能较 SnPb 合金的抗蠕变性能高很多,研究表明含  $w(\text{In})=10\%$  的合金对压力下的开裂很敏感,通过 X 射线分析表明,这主要是由于软 Sn-In $\gamma$  相<sup>[20]</sup>,使得钎料合金的机械性能下降。

夏志东<sup>[21]</sup>等人在 Sn-Zn 共晶钎料中加入微量稀土元素得到 Sn-Zn-RE 钎料,研究了它们在不同环境(室温自来水、高温自来水、高温高湿以及室温盐水等)下的电化学行为,并与 Sn-Pb 钎料进行比较,如表 3 所示。由于 Sn、Pb 的标准电极电位相近,腐蚀过程中 Sn、Pb 交替均匀腐蚀,故 Sn-Pb 合金的腐蚀为全面腐蚀。而 Sn-Zn 腐蚀则是全面腐蚀+局部腐蚀,这是由于元素 Sn、Zn 的标准电极电位相差较大,构成了腐蚀电池,腐蚀在整个表面产生而在金属的某些特定部位腐蚀的情况更加严重,产生了点蚀,将带来极大的危害。在 Sn-Zn 合金中加入稀土元素,致密焊料组织提高耐蚀性。另外,从极化曲线看,Sn-Zn-RE 钎料有一个明显的钝化区,失重明显减少。

表 3 焊料日平均腐蚀量损失率  $\times 10^{-5}$

| 项目              | Sn-Pb    | Sn-Zn        | Sn-Zn-RE    |
|-----------------|----------|--------------|-------------|
| 经室温自来水环境下腐蚀 70d | 2.37(1)  | 6.68(2.80)   | 7.45(3.10)  |
| 高温高湿环境中间 6d 的腐蚀 | 37.22(1) | 132.82(3.60) | 43.77(1.20) |
| 高温自来水浸没环境下腐蚀 6d | 79.38(1) | 54.43(0.69)  | 39.27(0.49) |

注:括号内为相对值。

### 2.4 Sn-In 系无铅钎料

Sn-In 二元共晶成分含  $w(\text{In})=51.9\%$ ,共晶温度 118 ℃,Sn-In 钎料抗蠕变性能较低,且 In 极易氧化,最常用的组分为 Sn-52In,两相均为金属间化合物相。Mei 和 Moms 在研究 Sn-52In/Cu 界面组织时发现钎料基体具有层状形貌,富 Sn 相由等轴晶粒组成,富 In 相含有 Sn 的析出相。接头组织长时间时效后,合金微观组织显著粗化<sup>[22]</sup>。

86Sn-9Zn-5In 是 Sn-Zn-In 中最具代表性的钎料,力学性能和抗蠕变性大于 63Sn-37Pb 钎料。Sn-9Zn-5In 与 Cu 的润湿性能和剪切强度也优于 SnPb 合金,替代 SnPb 钎料时连接强度能够满足要求。

R.K.Shiuea 研究了不同成分的 SnZnIn 钎料,发现表 4 中的 4 种钎料较好,其中 Sn-6Zn-10In 的润

湿角最小,但是此钎料的固液相线温度范围太大,在应用中容易出现溶解剂现象。Sn-9Zn-15In 润湿角较小,并且热膨胀系数为  $21.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ,比 63Sn-37Pb 还小,这种热膨胀系数较小的钎料对电子封装是有利的,使得 Sn-9Zn-15In 合金成为一种理想的无铅钎料<sup>[23]</sup>。

表 4 SnZnIn 钎料的润湿情况

| 成分              | 润湿角 $\theta / (^\circ)$ |
|-----------------|-------------------------|
| Sn-9Zn-15In     | 73.5                    |
| Sn-9Zn-10In-1Ag | 74.6                    |
| Sn-3Zn-10In     | 120.0                   |
| Sn-6Zn-10In     | 71.0(液体)                |

### 3 结论

无铅钎料的研究与开发是一项复杂的系统工程,迄今为止还未找到一种理想的替代传统锡铅钎料的产品,无铅钎料必然要朝着多元合金化、钎料系统化发展。在当前急需取代传统含铅钎料开发新型无铅钎料的科研工作基本取得成功之后,研究的重点将会集中在提高这些无铅钎料的服役温度能力上。对于探索性研究的无铅复合钎料还有待于进一步深入研究,另外焊接接头可靠性和焊接工艺的研究是无铅焊料领域的几大迁延性课题。我国要在今后钎料市场竞争中立足,就必须加快无铅钎料的发展,推进产品的无铅化进程。

### 参考文献:

- [1] 马秀玲.SnAgCu 系无铅钎料的研究[D].北京:北京工业大学机电学院,2004.
- [2] Jeff D.Sigelko,Subramanian K N.Overview of Lead-Free Solder[J].Advanced Materials & Processes,2000(3):47-48
- [3] Legislation,Regulations and Directions on Lead-Free Soldering Around the World[EB/OL].Http://www.lead-free.org.
- [4] McCormack M,Jin S.New lead free solder alloy with superior mechanical properties[J].Appl.Phys.Lett,1993,63(1):15.
- [5] 庄鸿寿.无铅软钎料的新进展[J].电子工艺技术,2001,22(5):192-196.
- [6] Vianco P T,Rejent J A.Properties of ternary Sn-Ag-Bi

- solder alloys:part I-thermal properties and microstructural analysis[J].Electron. Mater,1999,28(10):1127-1136.
- [7] Glazer J.Metallurgy of low temperature Pb-free solders for electronic assembly[J].Int. Mater Rev,1995,40(2):65-93.
- [8] 况延香.迈向新世纪的微电子封装技术[J].电子工艺技术,2001(1):1-6.
- [9] Nai S M L,Wei J,Gupta M.Improving the performance of lead-free solder reinforced with multi-walled carbon nanotubes[J].Mater.Sci.Technol,2006(A423):166-169.
- [10] Carol handwerker.美国无铅钎料研究动向[J].日本金属学会学报,1998,38(12):968-971.
- [11] 周德俭.表面组装工艺技术[M].北京:国防工业出版社,2000:23-50.
- [12] Miller C M.Anderson I E,Smith J F.A viable tin-lead solder substitute:Sn-Ag-Cu[J].Electron Materials.,1994,23(7):595-601.
- [13] Hisaak Takao.Effect of Au coating on the wettability of Cu substrate by Sn-Ag eutectic solder[J].Inst.Matals,1999,65(6):566-568.
- [14] McCormack M.Dispersoid addition to a Pb-free for suppressing microstructure coating[J].Electron.Mater,1994,23(8):735-740.
- [15] Mackay C A,Von Voss W D.Mater.Sci.Technol,1985,1:240.
- [16] 张玉奎.无铅软钎料的开发[J].有色金属与稀土应用.2000(4):1-9.
- [17] Xiuqin Wei,Huizhen Huang,Lang Zhou,*et al.*On the advantages of using a hypoeutectic Sn-Zn as lead-free solder material[J].Science and Direct Materials Letters,2006.
- [18] 魏秀琴,周浪.微合金化对 Sn-9Zn 基无铅钎料润湿性能的影响[J].电子元件与材料,2003,22(11):38-42.
- [19] MAVOORI H,Chin J,Vaynman S,*et al.*Creep,Stress Relaxation and Plastic Deformation in Sn-Ag and Sn-Zn Eutectic Solders[J].Elec.Mater,1997,26(7):783-790.
- [20] 王阳.Sn-Bi 系低温无铅钎料的研究进展[J].材料导报,1996,13(3):23-25.
- [21] 夏志东,穆楠,史耀武.锡锌焊料的腐蚀行为[J].中国腐蚀与防护学报,2003,23(4):234-238.
- [22] Seyyedi.Soldering[J].Surf.Mount Technol.,1993(13):26.
- [23] Shiue P K,Tsay L W,L in C L,*et al.*The reliability study of selected Sn-Zn based lead-free solders on Au/Ni-P/Cu substrate[J].Microelectronics reliability,2003(43):453-463.

### 欢迎订阅 2008 年《电焊机》杂志

《电焊机》杂志创刊于 1971 年,由国家科委批准,成都电焊机研究所主办,是以报道焊接行业发展、焊接设备、焊接新工艺、焊接材料、焊接设备使用与维修等内容,国内外公开发行的国家级技术应用刊物。《电焊机》杂志是中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)、《中文核心期刊(遴选)数据库》收录期刊、“英国《科学文摘》(INSPEC)来源期刊”“俄罗斯《文摘杂志》收录期刊”“美国《剑桥科学文摘》(CSA)收录期刊”等。

欢迎大家踊跃订阅! 欢迎各位专家积极投稿! 各地邮局均可订阅,邮发代号:62-81,订价:10 元/月,120 元/年。  
地址:成都市东三环二段龙潭工业集中发展区航天路 24 号 邮编:610052 电话:028-84216672 联系人:王杏英