

文章编号: 1004 - 0609(2006)12 - 1993 - 06

## 亚共晶 Sn-Zn 系合金无铅焊料的性能<sup>①</sup>

魏秀琴, 黄惠珍, 周浪, 张萌

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031)

**摘要:** 通过差热分析(DTA), 研究 Sn- $x$ Zn 合金( $x=2.5\sim 9$ )的非平衡熔化性能, 发现在加热速度为 5 °C/min 时, Sn-6.5Zn 与 Sn-9Zn 的熔化特性相同; 通过浸润法和铺展法表征 Sn- $x$ Zn 合金在 Cu 基材表面上的润湿性。结果表明: Sn-6.5Zn 在 Cu 基材表面上的润湿性优于 Sn-9Zn。研究速率为  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  和  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  时 Sn- $x$ Zn 的拉伸性能, 结果发现: Sn-6.5Zn 的抗拉强度与 Sn-9Zn 的相当, 而延伸率高于 Sn-9Zn。以搭接焊及界面剪切实验研究 Sn- $x$ Zn/Cu 焊点界面强度, 发现焊点界面剪切强度随  $x$  的增加而提高, 在  $x \geq 6.5$  时趋于稳定;  $x=6.5$  时剪切力最大, 表明 Sn-6.5Zn 在 Sn-Zn 系中具有最好的钎焊工艺性能。

**关键词:** Sn-Zn 合金; 无铅焊料; 润湿性; 抗拉强度; 延伸率; 焊点强度

中图分类号: TG4

文献标识码: A

## Properties of Sn-Zn alloys as lead-free solders

WEI Xiurqin, HUANG Huizhen, ZHOU Lang, ZHANG Meng

(School of Materials Science and Engineering,

Nanchang University, Nanchang 330031, China)

**Abstract:** The non-equilibrium melting behaviors of Sn- $x$ Zn alloys ( $x=2.5\sim 9$ ) were examined by differential thermal analysis(DTA). The results show that at a heating rate of 5 °C/min, Sn-6.5Zn behaves in the same way as the eutectic Sn-9Zn in melting. The wettability of Sn- $x$ Zn alloys on the surface of Cu base material was characterized with dipping and spreading tests, and the results show that Sn-6.5Zn alloy has significantly better wettability on the surface of Cu base material than Sn-9Zn alloy. The tensile tests at strain rates of  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  and  $10^{-1} \text{ s}^{-1}$  show that Sn-6.5Zn alloy has equivalent tensile strength as Sn-9Zn alloy, and better ductility as Sn-9Zn alloy. The strength of Sn- $x$ Zn/Cu lap joints increases as  $x$  increases, and levels off when  $x \geq 6.5$ . The maximum shear force of Sn-6.5Zn/Cu is the largest of all Sn- $x$ Zn/Cu joints, which indicates that Sn-6.5Zn alloy has the best solderability of Sn-Zn alloys investigated.

**Key words:** Sn-Zn alloys; lead-free solder; wettability; tensile strength; elongation; joint strength

经过近 10 年的努力, 世界范围内电子用无铅焊料的研制和发展取得了令人瞩目的成就。人们不仅筛选出可能代替传统共晶 Sn-Pb 的无铅焊料的合金系种类, 并且利用某些合金系无铅焊料制成了市场化的焊膏, 如 Sn-3.8Ag-0.7Cu 焊膏等。但是, 到目前为止人们并没有研制出一种能够完全替代传统 Sn-Pb 焊料的无铅焊料。因此, 虽然对某些合金系无铅焊料的研究比较成熟, 人们普遍认为未来的

无铅焊料市场将形成多种合金系无铅焊料共存的格局。

Sn-Zn 系合金是无铅焊料合金系之一。由于该合金系中共晶的 Sn-9Zn 有诸多优点, 如其熔点为 198.6 °C, 与共晶 SnPb 的熔点相近, 合金体材强度及其与铜基材形成的界面强度较高等, 人们对它给予了较多的关注。尤其是近 2 年来, 这方面的研究报告明显增多。但是 Sn-9Zn 合金熔体对铜基材的

① 收稿日期: 2005 - 11 - 05; 修订日期: 2006 - 10 - 18

通讯作者: 魏秀琴, 副教授; 电话: 0791 - 3969553; E-mail: xqwei@ncu.edu.cn

润湿性较差, 阻碍了该合金焊料在电子行业中的应用。所以目前 Sn-Zn 系合金焊料的研制工作大多集中在通过合金化等手段改善 Sn-9Zn 合金对 Cu 基材的润湿性<sup>[7]</sup>。

Sn-9Zn 合金对 Cu 基材的润湿性较差, 一是由于 Zn 的表面张力较大<sup>[8]</sup>, 另一个更重要的原因是由于 Zn 易氧化造成不浸润<sup>[9-10]</sup>。合金中 Zn 的氧化还会造成该合金用于电子焊接中的其它问题, 如用于波峰焊时产生过多的焊接残渣, 用于回流焊时焊膏难保存, 焊后清洗困难等<sup>[11-12]</sup>。尽管如此, 世界各国研究者均采用共晶成分 Sn-9Zn 作为 Sn-Zn 系钎料成分或其基体合金成分, 其优点是熔点最低。然而从 Sn-Zn 相图中可以看到<sup>[13]</sup>, 该体系的亚共晶合金在 Sn-9Zn 附近一定范围内液相线随 Zn 含量降低而升高的梯度甚小, 适当降低 Zn 含量以减少其有害作用值得尝试。本文作者研究了 Zn 含量对 Sn-Zn 合金在 Cu 基材上润湿性的影响, Zn 含量对 Sn-Zn 系合金体材拉伸性能及其与 Cu 基材形成的焊点结合强度的影响。

## 1 实验

### 1.1 合金的熔炼与分析

Sn-xZn(x=2.5, 4.5, 6.5, 9) 合金由市售的纯锡(99.9%)和纯锌(99.9%)熔炼而成。熔炼在坩埚电阻炉中进行, 采用石墨覆盖以减少氧化烧损。将 Zn 块压入 Sn 液中, 待 Zn 完全溶解后升温至 350 °C 并保温 5 min, 搅拌均匀后浇铸冷却。

对所熔炼的各个 Sn-xZn 合金进行差热分析(DTA)。DTA 分析在氮气(99.99%)中进行, 100 ~ 250 °C 之间升温速度为 5 °C/min。

### 1.2 Sn-xZn 对 Cu 润湿性的测量

采用润湿力测量法和铺展面积测量法 2 种方式衡量合金在铜基材上的润湿性。实验中所用铜材均为厚 0.1 mm 的薄材。实验前分别将铜薄材剪切成相应大小的铜片, 并进行如下清洗处理: 1% HCl → 0.3% NaOH → 无水乙醇。采用上海润普检测设备有限公司生产的 SKC-8H 型可焊性测量仪测量润湿力, 其工作原理与测量过程可参考文献[7]。将经过清洗的尺寸为 20 mm × 10 mm × 0.1 mm 铜片的 10 mm × 0.1 mm 端浸蘸助焊剂后浸入合金熔体中 2 mm 测量润湿力。浸入速度为 20 mm/s, 测量时间为 10 s。测量时合金熔体保温在 (260 ± 2) °C, 所用助焊剂为广州黄化电子电器有限公司生产的

BS-25 型液体助焊剂。实验中取仪器所输出的最大润湿力为润湿力数据。对于每一种合金, 实验重复 15 次, 取其数值平均作为该合金的测量结果。

在铺展面积测量法中, 取 0.3 g 的 d 5 mm 合金圆片置于经过清洗的尺寸为 4 mm × 4 mm × 0.1 mm 的铜片中央, 覆盖上自制的轻活化松香助焊剂(RMA)后放进温度为 250 °C 的恒温箱中并保温 5 min, 取出空冷至室温。对清洗试样表面的松香残留物进行数码照相, 并用软件 Image-ProPlus 经过对比分析计算出合金的铺展面积。铺展率 S 由下式计算:

$$S = (A' - A) / A$$

式中 A' 和 A 为合金在 Cu 基材上铺展后的面积及合金原始的圆片面积。每个实验重复 5 次, 取铺展率的平均值作为该实验的测量结果。

### 1.3 Sn-xZn 合金拉伸性能测试

用于拉伸性能测试的试棒按 GB397-86 标准制作。将合金浇铸成直径 8 mm, 长约 80 mm 的铸棒, 浇铸温度为 260 °C。再将所得铸棒加工制成尺寸如图 1 所示的拉伸试棒。拉伸实验在试棒浇铸后 7 天进行, 以确保拉伸时试棒处于较稳定的组织结构状态。拉伸实验在 WDW 电子万能试验机上进行。每一合金分别以速率 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> 及 10<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> 进行拉伸实验。每一实验重复 3 次, 取 3 次数据的平均值为该实验的数据。

### 1.4 Sn-Zn / Cu 焊点试样制作及其剪切拉伸测试

图 2 所示为搭接焊点试样示意图。以细砂纸

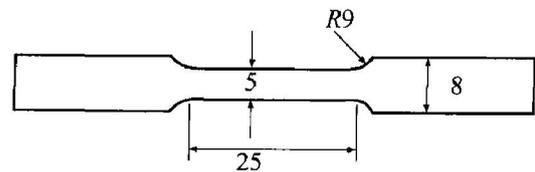


图 1 拉伸试棒尺寸示意图

Fig. 1 Dimensions of tensile test samples(mm)

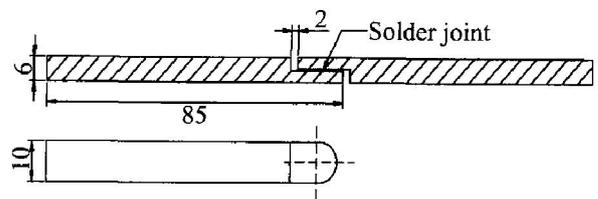


图 2 搭接焊头模具及焊接点示意图

Fig. 2 Dimensions of Sn-xZn / Cu solder joint specimen(mm)

打磨焊接面并以乙醇清洗, 再在焊接面上涂抹适量的助焊剂。

按图 2 所示将 0.3 g Sn-Zn 合金圆片置于两焊接面之间, 并将这一整体置于 260 °C 的恒温箱中, 保温 20 min 形成焊接点, 再取出空冷。将试样在室温时效约 48 h 后进行拉伸实验。实验中拉伸位移速度为 2 mm/min, 记录最大拉力作为焊点最大剪切力。拉伸实验后, 按与上述铺展实验相同的方法测量并记录焊点的承载面积。以焊点所承受的最大剪切力与焊点的有效承载面积计算焊点的界面剪切强度。每一实验重复 5 次。本研究中同时以 Sn-37Pb 进行对照实验。

## 2 结果与讨论

### 2.1 差热分析

图 3 给出了一系列 Sn-Zn 系合金的 DTA 分析结果, 其中相应的吸热峰的温度如表 1 所示, 其中同时给出由 Sn-Zn 二元合金相图所得的液相线温度<sup>[13]</sup>。可以看出, 随着 Zn 含量升高, 对应于合金

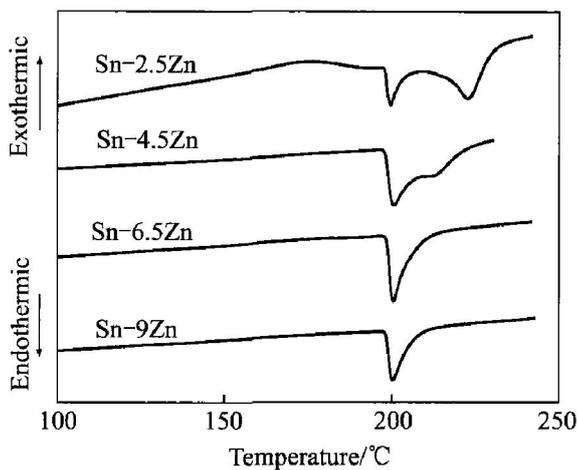


图 3 Sn-Zn 系合金的 DTA 分析结果

Fig. 3 DTA profiles of Sn-Zn alloys

表 1 Sn-Zn 合金的吸热峰温度

Table 1 Endothermic peak temperatures of Sn-Zn alloys( °C)

Alloy	1st peak	2nd peak	Liquidus temperature <sup>1)</sup>
Sn-9Zn	200.1	-	198.6 <sup>2)</sup>
Sn-6.5Zn	200.3	-	202
Sn-4.5Zn	200.5	211.7	209
Sn-2.5Zn	199.5	222.1	217

1) Sn-Zn phase diagram<sup>[13]</sup>; 2) Eutectic temperature of Sn-Zn binary alloy

液相线的第二峰逐渐减小并在达到 6.5% (质量分数, 下同) 时完全消失。尽管按照平衡相图, Sn-6.5Zn 与 Sn-9Zn 的熔点相差 3.4 °C, 但在所采用的 5 °C/min 的升温速度下, Sn-6.5Zn 合金的实际熔点和熔化行为与共晶合金几乎没有区别。在电子生产回流焊工艺中, 焊料的升温速度一般都会远超过 5 °C/min。这表明成分接近共晶点的亚共晶 Sn-Zn 合金在实际使用中的熔化行为与共晶合金的区别很小, 实际上完全可以忽略。

### 2.2 Sn-xZn 对 Cu 基材的润湿性

图 4 所示为浸润实验和铺展实验的结果。由图可以看到润湿力和铺展率随着 Zn 含量的变化显示了相同的趋势: 自 Sn-9Zn 开始随着 Zn 含量降低, 润湿力和铺展率先升高, 在 Sn-6.5Zn 时达到最高, 随着 Zn 含量的进一步降低, 润湿力和铺展率下降。结果表明, 亚共晶的 Sn-6.5Zn 比 Sn-9Zn 共晶合金对 Cu 基材有更好的润湿性。

在亚共晶范围内, 随着 Zn 含量的增加, Sn-Zn 合金的熔点降低, 在一定的温度下熔体的过热度增大(如图 4 中的虚线所示), 流动性提高, 有利于润

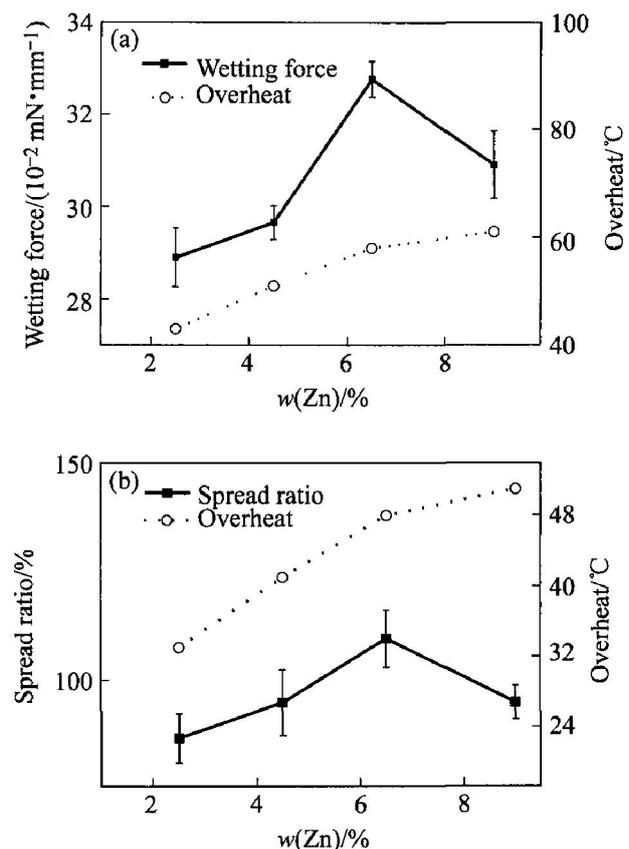


图 4 Sn-xZn 对 Cu 基材的润湿性

Fig. 4 Wettability of Sn-xZn on Cu

(a) —Wetting force of Sn-Zn melts on Cu at 260 °C;  
(b) —Spread ratio of Sn-Zn alloys on Cu at 250 °C

湿;另一方面,由于 Zn 极易氧化形成阻碍润湿的氧化物,且 Zn 含量的升高使熔体的表面张力升高<sup>[8]</sup>,这些不利于润湿。因此 Zn 含量对润湿性的影响是上述正反两方面作用相互竞争的结果。如前所述,在 Sn-9Zn 附近降低 Zn 含量引起熔点升高很小,在实际升温速率条件下几乎可忽略,这样由 Zn 含量的减少所带来的有利于润湿的因素会占主导地位,导致图 4 所示的结果。

本研究中的浸润和铺展实验分别代表了电子产品生产中 2 个主要的钎焊工艺,即波峰焊和回流焊中焊料合金与 Cu 基材的润湿情形。图 4 的结果表明,无论在波峰焊还是在回流焊中,Sn-6.5Zn 都比 Sn-9Zn 有更好的可焊性。因此可以得出,仅从可焊性的角度考虑,未来 Sn-Zn 系无铅焊料设计应以 Sn-6.5Zn 的某一合金为基本成分,而非目前研究较多的 Sn-9Zn。与以 Sn-9Zn 为基的焊料合金相比,降低了 Zn 含量的合金还可以减轻 Zn 带来的其它工艺问题。并且,根据不同研究者提出的微合金化提高 Sn-9Zn 合金润湿性的机理<sup>[15]</sup>,这些微合金化的方法用于 6.5% Zn 左右的合金时效果有望更加显著。

### 2.3 Sn-xZn 合金的拉伸性能

图 5 所示为 Sn-xZn 合金的拉伸性能。所得到的 Sn-9Zn 强度与延伸率( $10^{-3} s^{-1}$  拉伸速率下, 55 MPa, 25%)与美国国家制造科学中心(NCMS)无铅焊料计划<sup>[14]</sup>报道的结果十分一致。可以看到,随 Zn 含量下降,在很大范围内 Sn-Zn 合金的强度对 Zn 含量并不敏感,而维持在与 Sn-9Zn 相同的水平上,而塑性则随 Zn 含量下降有所提高。在 2 种拉伸速率条件下 Zn 的影响都是如此。较低的拉伸速率下合金呈现明显较低的强度,这与相关的研究结果相一致<sup>[15-16]</sup>,其原因是因为合金的熔点较低,在室温下能够发生蠕变<sup>[17]</sup>。

由于 Sn-Zn 合金组织中富 Zn 相的强度比 Sn 基体高,所以细片状的富 Zn 相对基体有强化作用。结果表明,当合金中的富 Zn 相达到一定数量时,它对基体的强化作用达到饱和。如图 5 所示,在 2.5% 以上,继续增加 Zn 含量就不会使强度显著升高,却使塑性有所降低,综合力学性能下降。就前述润湿性测量所确定的最佳成份合金 Sn-6.5Zn 而言,在 2 种拉伸速率下它都具有与 Sn-9Zn 相当或更高的强度,而其延展性则明显高于 Sn-9Zn。

### 2.4 Sn-xZn/Cu 焊点的剪切强度

图 6 所示为不同 Zn 含量的 Sn-Zn 合金与 Cu 所形成的搭接焊点的最大剪切力与剪切强度。焊点剪切强度系由最大剪切力除以测得的焊点有效接触面积得到,它反映的是已润湿处的界面结合强度;而最大剪切力则正比于有效接触面积,它反映的是焊料的工艺性(润湿性)和焊点剪切强度的综合效果。从图 6 可以看到,较高的 Zn 含量对焊点剪切强度是有益的,但达到 6.5% 后增加就不明显了;

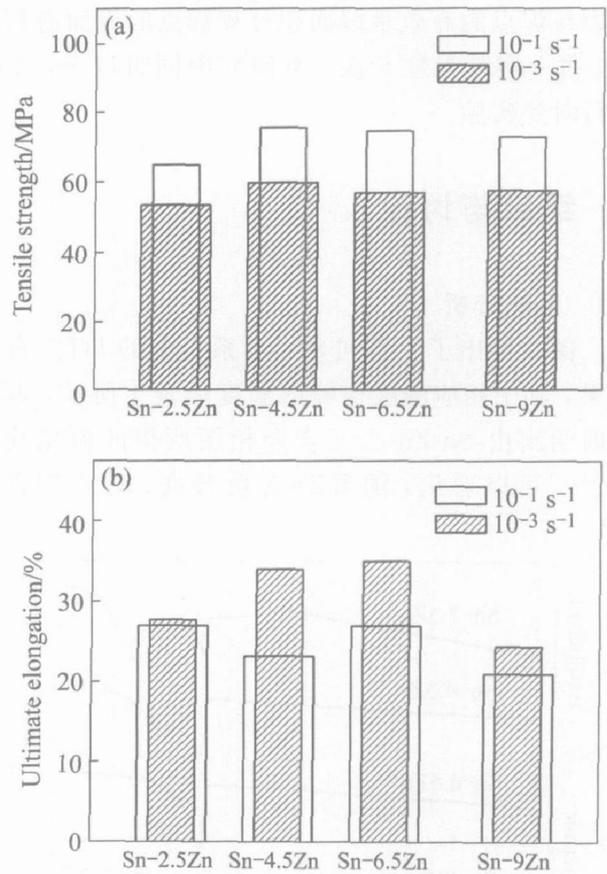


图 5 Sn-Zn 合金拉伸性能的影响

Fig. 5 Tensile properties of Sn-Zn alloys (a) —Tensile strength; (b) —Ultimate elongation

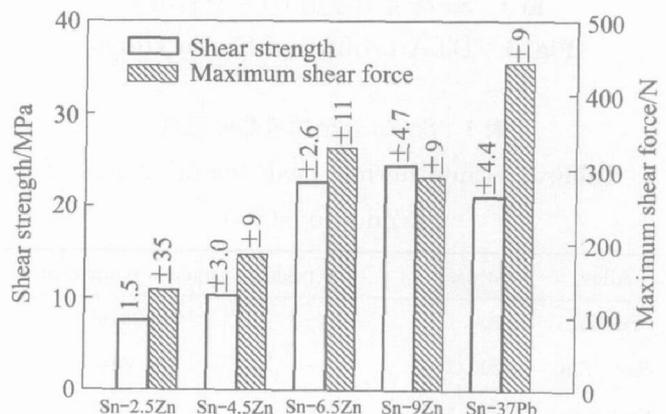


图 6 焊接头的剪切强度及最大剪切力随 Zn 含量的变化

Fig. 6 Shear strength and maximum shear force of Sn-xZn/Cu joints

而最大剪切力则是在 Zn 含量 6.5% 处明显最高。这一结果十分有力地显示了 Sn-6.5Zn 的优势。

最大剪切力随着 Zn 含量的变化趋势大致能以润湿性(图 3)与所得焊点剪切强度(图 6)二者随着 Zn 含量的变化特性解释;而焊点剪切强度随 Zn 含量的变化则还没有明显的解释。已有实验<sup>[18]</sup>显示,在所考察的成份范围(2.5% ~ 9.0% Zn)和钎焊温度下, Sn-Zn 与 Cu 界面上的稳定相都是  $Cu_5Zn_8$ 。连续金属间化合物层的形成对润湿和界面结合是有利的,当 Zn 的含量较低,界面  $Cu_5Zn_8$  相可能就不连续,使得结合强度偏低,这种影响在较高 Zn 含量水平下不明显,而在低 Zn 含量下变得突出。这可能是焊点剪切强度随 Zn 含量降低而下降,但只在较低 Zn 含量时才敏感的原因,这有待于进一步分析确认。

图 6 同时给出以同样方法测得的 Sn-37Pb 焊料的结果作为参照,可以看到就焊点剪切强度而言, Sn-Zn 的较好水平甚至可高于 Sn-37Pb,反映出 Sn-Zn 系焊点界面具有良好的结合强度;然而最大剪切力却存在较大差距,反映出 Sn-Zn 焊料在工艺性能上确实还是比传统 Sn-Pb 焊料差,有待于进一步研究改善。

### 3 结论

1) 在一般非平衡加热条件下( $\geq 5$  °C/min),亚共晶合金 Sn-6.5Zn 与共晶合金 Sn-9Zn 的熔点和熔化特性没有明显差别。

2) 润湿力、润湿铺展面积、焊点最大剪切力 3 方面证据显示: Sn-6.5Zn 对 Cu 基材的润湿性优于 Sn-9Zn。

3) 与 Sn-9Zn 相比, Sn-6.5Zn 与其强度相当,而延伸率则有所提高。

4) Sn-Zn/Cu 焊点界面结合强度随 Zn 含量增加而提高,在 6.5% 以上则趋于稳定;而最大剪切力则在 6.5% Zn 时明显最高,表明 Sn-6.5Zn 在 Sn-Zn 系中相对具有最好的钎焊工艺性能。

#### 致谢:

作者感谢东华理工大学分析测试中心在分析测试中给予的支持和帮助。

### REFERENCES

- [1] Wu C M L, Law C M T, Yu D Q, et al. The wettability and microstructure of Sn-Zn-RE alloys[J]. Journal of Electronic Materials, 2003, 32(2): 63-69.
- [2] Lin K L, Shih C L. Wetting interaction between Sn-Zn-Ag solders and Cu[J]. Journal of Electronic Materials, 2003, 32(2): 95-100.
- [3] 谢海平, 于大全, 马海涛, 等. Sn-Zn-Cu 无铅钎料的组织、润湿性和力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(10): 1694-1698.  
XIE Hai ping, YU Da qun, MA Hai tao, et al. Microstructure, wettability and mechanical properties of Sn-Zn-Cu lead free solder[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(10): 1694-1698.
- [4] Wei X Q, Huang H Z, Zhou L, et al. Effect of microalloying on wettability, oxidation and solidification morphology of Sn-9Zn alloy[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(2): 220-223.
- [5] Harris P. Interfacial reactions of tin-zinc-bismuth alloys[J]. Soldering & Surface Mount Technology, 1999, 11(3): 46-52.
- [6] Vaynman S, Fine M E, Development of fluxes for lead-free solders containing zinc[J]. Scripta Materialia, 1999, 41(12): 1269-1271.
- [7] 金泉军, 周浪, 孙韡, 等. Sn-9Zn 无铅电子钎料助焊剂研究[J]. 电子元件与材料, 2005, 24(5): 27-29.  
JIN Quan jun, ZHOU Lang, SUN Wei, et al. Development of fluxes for Sn-9Zn lead-free electronic solders[J]. Electronic Components & Materials, 2005, 24(5): 27-29.
- [8] Yoon S W, Choi W K, Lee H M. Calculation of surface tension and wetting properties of Sn-based solder alloys[J]. Scripta Materialia, 1998, 40(3): 297-302.
- [9] Sugauma K. Advances in lead-free electronic soldering[J]. Current Opinion on Solid State Materials Science, 2001, 5(1): 55-64.
- [10] Abteu M, Selvaduray G. Lead-free solders in microelectronics[J]. Mater Sci Eng A, 2000, A27(1): 85-141.
- [11] Lee N C. Reflow Soldering Processes and Troubleshooting[M]. Boston: Newnes, 2001.
- [12] Wei X Q, Zhou L, Huang H Z, et al. Viscosity transition of ZnO containing rosin[J]. Materials Letters,

- 2005, 59: 1889 - 1892.
- [13] Massalski T B. Binary Alloy Phase Diagrams [ M ]. Ohio: ASM International, 1990.
- [14] National Center for Manufacturing Sciences. Room temperature tensile properties of lead-free solder alloys [ EB/OL ]. www. boulder. nist. gov/div853/lead%20free/props01. html, 1998.
- [15] Shohji I, Yoshida T, Takahashi T, Hioki S. Tensile properties of Sn-Ag based lead-free solders and strain rate sensitivity [ J ]. Mater Sci Eng A, 2004, A366: 50 - 55.
- [16] 张黎, 洗爱平, 王光中, 等. 应变速率对 Sn-9Zn 共晶合金拉伸性能的影响 [ J ]. 金属学报, 2004, 40 (11): 1151 - 1154.
- Zhang L, Xian A, Wang G Z, et al. Effect of strain rate on the tensile properties of Sn-9Zn eutectic alloy [ J ]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(11): 1151 - 1154.
- [17] Mavoori H, Vaynman S, Moran B, et al. Creep, stress relaxation, and plastic deformation in Sn-Ag and Sn-Zn eutectic solders [ J ]. Journal of Electronic Materials 1997, 27(6): 783 - 790.
- [18] Suganuma K, Niihara K, Shoutoku T, et al. Wetting and interface microstructure between Sn-Zn binary alloys and Cu [ J ]. Journal of Materials Research, 1998, 13(10): 2859 - 2865.

(编辑 李向群)