

我国新一代群焊材料的研制^①

杜长华

(云南锡业公司研究设计院, 个旧 661400)

摘 要 针对现代群焊工艺对焊料的特殊要求, 论述了新一代群焊材料研制的基本思路和方法。实践表明, 利用多种微量元素共存条件下各元素间的相互作用和匹配关系, 应用精细冶金和添加微量元素法, 是生产优质焊料的有效途径。

关键词 焊料 防氧化 锡铅合金

我国电子工业高速发展, 使现代自动化群焊工艺迅速崛起。然而时至八十年代中期, 我国数百条引进的电子工业生产线仍免不了“洋鸡吃洋米”, 所需焊料长期依赖进口。为改变这一局面, 我们深入电子工业, 查明了现代群焊工艺的特点, 分析了焊料应具备的特性, 形成了系统改进的思路和方法, 研制了具有国内外先进水平的新一代群焊焊料。

1 现代群焊对焊料的要求

群焊, 是指多接头同时焊接的软钎焊工艺^[1]。现代群焊工艺, 主要包括自动浸焊和自动波峰焊, 其工艺过程是: 在导轨的驱动下, 布满元器件的电路板以一定角度和速度参数浸入熔态焊料和越过焊料喷流波峰, 使焊料同时浸渗、润湿每个焊缝, 在焊缝内由于固、液相间相互溶解和扩散形成中间合金而实现各接头的同时键合。

在自动化群焊作业中, 熔融焊料暴露在空气中必然会发生氧化, 一方面造成贵重金属的严重浪费, 另一方面会导致氧化膜进入焊缝而造成焊接缺陷, 这就要求焊料具有优良的抗高温氧化性能; 数以千计的接头需要在瞬间同时制作完成, 这就要求焊料对母材具有优良的界

面润湿性能; 电子元件日趋微型、薄型化, 致使线路接头日趋密集细小, 为避免“桥接”, 这就要求焊料具有优良的流动性; 焊接温度过高, 会导致印制板变形和热敏元件的过热损坏, 这就要求焊料本身具有较低的熔化温度; 焊点从熔态到结晶态处于动态过程, 为避免产生形变和结构缺陷, 这就要求焊料本身具有较短的固化温区。此外, 焊料还应有一定的强度、硬度、延伸率和导电性, 以保证接头的可靠性。

显然, 以纯锡和纯铅仅经简单熔合而成的焊料虽然具有较好的熔化特性、流动特性和机械性能, 但不能满足现代电子设备群焊工艺的需要, 其主要缺陷一是对有害元素的净化深度不足, 二是焊料抗高温氧化性能较差, 三是焊料本身可焊性、漫流性较低, 使焊接质量缺陷较多^[3]。

2 新一代群焊材料研制的基本思路与方法

2.1 焊料的防氧化问题

在熔融焊料液面上, 空气中的氧一方面与 Sn、Pb 发生氧化反应, 另一方面穿越疏松的表面氧化膜向内部扩散和溶解。

① 收稿日期: 1995-06-05; 修回日期: 1995-09-18

在熔态焊料的液面上,发生的化学反应及在 473 K 下焊料氧化反应标准自由能的变化如表 1^[2]。从表 1 可见,焊料氧化反应的内在趋势很大,而锡比铅更易氧化。

表 1 焊料的氧化反应及自由能的变化

反应式	$\Delta G^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$2\text{Sn} + \text{O}_2 = 2\text{SnO}$	-514.63
$\text{Sn} + \text{O}_2 = \text{SnO}_2$	-523.25
$2\text{SnO} + \text{O}_2 = 2\text{SnO}_2$	-531.87
$2\text{SnO} = \text{SnO}_2 + \text{Sn}$	-8.62
$2\text{Pb} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}$	-344.26

一定温度下,氧化产物随时间的延长而增多,表面形成氧化膜。氧化膜的厚度随时间 t 的变化为^[2]:

$$(\Delta\delta)^2 = b \cdot t \quad (1)$$

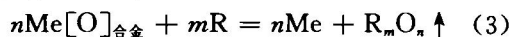
式中 b 为与温度及焊料的组成等有关的常数

另外,在一定温度下,空气中的氧在焊料中具有一定的溶解度,其溶解度 C 与氧分压 P_{O_2} 成正比^[2],即

$$C = k \cdot P_{\text{O}_2} \quad (2)$$

式中 k 为与温度及焊料组成等有关的常数。溶解氧对焊料氧化起促进作用,同时降低焊料的流动性。从(1)、(2)式可见,影响焊料氧化行为的因素主要为温度、时间、氧分压和焊料的组成。在群焊作业条件下,使用温度、时间和氧分压是不可变的,我们仅能从组成上改进。其要点一是清除内部溶解氧和一切加速氧化的元素,如硫族、铁系和碱金属元素^[4],二是有效隔离空气,防止氧向内部扩散或再溶解。实践表明以下方法是行之有效的:

(1) 气体还原上浮法:该法的实质是在合金熔体内通入大量还原性混合气体,使之在合金内部产生如下反应^[2]



同时大量气体作为载体将 Al、As、Ca、Mg、S 等轻质元素带出液面,从而达到净化之目的。

(2) 复合还原剂净化法:该法是将复合还原剂加入合金内部。使用时,当其运行至表面则优先夺取与 Sn、Pb 结合的氧原子,然后迅

速与熔体分离。

(3) 表面护膜隔离法:根据北大张启运教授的研究,设计并造成一种致密而极薄的表面护膜,防止氧向内部的扩散和溶解。

上述三法的协同效果,使焊料中促进氧化的因素被清除,空气中的氧在焊料中的扩散和溶解不能实现,表面氧化被有效防止。

2.2 焊料的可焊性和漫流性问题

可焊性和漫流性均可归结为界面润湿来研究。根据润湿达到平衡时的平衡式:

$$\sigma_s = \sigma_l \cdot \cos\theta + \sigma_{s-l} \quad (4)$$

可推导出各状态下的反应式,当扩展润湿时,其扩展系数为:

$$\varphi = \sigma_l(\cos\theta - 1) \quad (5)$$

当附着润湿时,其附着功为:

$$W_a = \sigma_l(\cos\theta + 1) \quad (6)$$

当浸渗润湿时,其浸渗功为:

$$W_i = \sigma_l \cdot \cos\theta \quad (7)$$

实际过程是上述三种润湿的复合作用。可见,润湿性和漫流性是由熔融焊料的表面张力 σ 和润湿角 θ 决定的。降低熔态焊料的表面张力,减小润湿角是提高可焊性、漫流性的关键。我们采取的综合措施是:

(1) 深度净化对熔态焊料具有提高表面能作用的微量杂质元素,再添加降低熔态焊料表面张力的微量元素。

(2) 深度净化高熔点杂质和在合金内部易形成缔合体、化合物的元素,降低粘度,提高熔体的流动性。

(3) 深度净化焊料对母材显示惰性行为的元素,增强液态焊料对母材的化学亲和力,从而降低润湿角 θ 。

采取上述措施所能达到的效果,主要表现为焊料对母材润湿力的提高和漫流性的改善,有效减少虚焊、假焊和连焊,提高了装配质量。

2.3 焊料的物理、机械性能问题

为了保证焊料的物理、机械性能,根据群焊工艺的特点,结合 Pb-Sn 平衡状态图,将焊料主成份设计为含 Sn60%~63%的锡铅合金。

此合金具有较低的熔化温度，较小的固化(熔化)温区，较好的机械强度。生产中如严格控制使焊料产生晶粒粗大、晶界裂纹及焊料变脆的元素，就能确保接头具有较高的可靠性。

3 新一代群焊材料研制结果^[3]

根据上述分析，深度提纯或采用高纯原料熔制焊料，当然能获得较好的性能，但这势必会带来成本的大幅度上升。问题的关键在于寻求多种微量元素共存条件下，各元素相互间的作用和匹配关系，以期适当放宽杂质元素的限度，争取最佳的性能指标。

我们经研究试验，获得了性能稳定的产品，其主要质量性能技术指标如下：

(1) 化学成份指标

主成份含 Sn 分别为 60%、62%、63%，余量为 Pb。其它元素含量如表 2 所示。

表 2 EAOS 系列群焊焊料实物杂质成份(%)

牌号	Sb	Bi	Fe	As
EAOS60	0.005 4	0.008 2	0.001 6	0.001 2
EAOS62	0.005 8	0.008 4	0.001 5	0.001 3
EAOS63	0.005 9	0.008 6	0.001 0	0.001 6

牌号	Cu	Zn	Al	Cd	其它
EAOS60	0.003 0	0.000 1	0.000 2	0.000 1	<0.05
EAOS62	0.003 1	0.000 3	0.000 2	0.000 08	<0.05
EAOS63	0.003 1	0.000 3	0.000 1	0.000 1	<0.05

(2) 抗氧化性能指标

静态观察，525℃以下表面长时间光亮如镜；动态使用，比其他同类焊料少产渣 80%以上；热分析 TG 测定最高抗氧化温度>600℃。

(3) 可焊性和漫流性指标

可焊性用润湿称量法测定，比同类其他焊料提高 10%；漫流性用漫流面积法测定，比同类其他焊料提高 11%以上。

(4) 物理性能和机械性能指标

本系列产品的物理、机械性能如表 3 所示。对照美、日、英、德、俄等国先进技术标准，同时经与美、日、英、韩国及港、台地区现行产品平行测试对比，证明本系列产品的综合技术指标处于领先水平。

表 3 EAOS 系列群焊材料的物理、机械性能参数

牌号	固相线 $\theta/^\circ\text{C}$	液相线 $\theta/^\circ\text{C}$	密度 $/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
EAOS60	183	188	8.5
EAOS62	183	184	8.4
EAOS63	183	186	8.4
牌号	抗拉强度 $/\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	硬度 HB	电阻率 $/\mu\Omega\cdot\text{m}$
EAOS60	54	11	0.137
EAOS62	57	12	0.135
EAOS63	57	12	0.135

4 结语

理论与实践证明，在锡、铅比例确定之后，焊料的基本物理、机械性能就大致确定。但除锡、铅之外，锑、铋、铜、铁、锌、铝、镉、银、铟、钙、硅、砷、硫、氧等多种金属和非金属微量元素的存在足以对焊料的化学性能、工艺性能产生重大影响。认识这些微量元素不同含量间的相互作用并寻找其最佳匹配关系是研制新型优质焊料的有效途径。

参考文献

- 1 杜长华等. 有色金属, 1985, (5): 48—51.
- 2 杜长华. 云锡科技, 1988, 15(1): 15—19.
- 3 杜长华. 有色金属, 1988, (5): 15—18.
- 4 张启运等. 金属学报, 1984, 20(4): 296—302.
- 5 杜长华等. 有色冶炼, 1991, 20(4): 1—3.

(编辑 吴家泉)